Die Glykoside von *Pachypodium lealii* WELWITSCH und *Pachypodium saundersii* N. E. BR.

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

URS MEYER
aus Riehen-Basel

1962

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1965

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546021_0049

Die Glykoside von *Pachypodium lealii* WELWITSCH und *Pachypodium saundersii* N. E. BR.

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

URS MEYER
aus Riehen-Basel

Basel
Buchdruckerei Birkhäuser AG.
1965

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Proff. Dr. T. Reichstein und Dr. H. Erlenmeyer.

Basel, den 6. November 1962.

Prof. Dr. M. Eichler
Dekan

Separatabdruck aus Helvetica Chimica Acta, Volumen 47
Fasciculus octavus, 1964

Herrn Prof. Dr. T. Reichstein möchte ich herzlich danken für das grosse Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat, sowie für die vielen Anregungen und seine stete Hilfsbereitschaft, die er mir zuteil werden liess.

Ebenso bin ich Herrn Dr. E. Weiss für die zahlreichen wertvollen Ratschläge zu bestem Dank verpflichtet.

Auch den Herren J. v. Euw und Dr. A. Lardon möchte ich für die verschiedenen Hinweise zur erfolgreichen Ausführung der praktischen Arbeiten meinen Dank aussprechen.

Die Glykoside von *Pachypodium lealii* WELWITSCH und *Pachypodium saundersii* N. E. BR.[1])

Die Gattung *Pachypodium* (*Apocynaceae*) ist im südlichen Afrika und in Madagaskar heimisch und umfasst vorwiegend succulente Steppengewächse von teilweise respektablen Ausmassen. Thonner [2] gibt erst 10 Arten, während PICHON [3] deren 20 aufführt. Abbildungen von *P. lealii* WELW. und *P. namaquanum* WELW. geben WATT & BREYER-BRANDWIJK [4], p. 92–93, Abbildung von *P. saundersii* vgl. Fig. 1, eine weitere Abbildung von *P. lealii* vgl. Fig. 2. Einige sollen als Bitterstoffe (Bereitung von Bier) [4] benützt werden und *P. lealii*[2]) soll für die Bereitung eines Pfeilgiftes verwendet worden sein [4] [5], das ein stark digitalisartig wirksames Herzgift «Pachypodiin» enthält. HELLY [5] beschreibt aber nur die Wirkung des fertigen, aus

[1]) Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2356.

[2]) K. HELLY [5] spricht von *P. Sealii* (ohne Autornamen), was eine Verwechslung mit *P. lealii* WELWITSCH sein dürfte.

SW-Afrika stammenden Pfeilgiftes (nicht der Pflanze selbst). Es scheint uns daher nicht ausgeschlossen, dass zur Herstellung des Pfeilgiftes ausser *Pachypodium lealii* noch andere Pflanzen (vielleicht *Adenium spec.*?) verwendet wurden.

Fig. 1. *Pachypodium saundersii* N. E. Br.

Standortaufnahme vom *locus classicus*, South Eastern Ubombo Mountains, Zululand, Südafrika, ca. 500 Meter über Meer, August 1951. Aufnahme I. B. Pole Evans (Briefe vom 29. 8. und 14. 10. 1951)

1) *Frühere chemische Untersuchungen.* Helly [5] sowie Watt & Breyer-Brandwijk [4] zitieren ältere chemische Versuche mit *Pachypodium lealii*. In unserem Institut in Basel hat Ch. Tamm (1949, unpublizierte Versuche) festgestellt, dass *Pachypodium saundersii*[3]) reichliche Mengen[4]) von Glykosiden enthält, die sich von 2-Desoxyzuckern ableiten, die aber keine Cardenolide sind. Nach Hydrolyse war ein Teil des erhaltenen Zuckers destillierbar. Das Destillat zeigte $[\alpha]_D = +2°$ und gab nach Oxydation mit Bromwasser ein krist. S-Benzylthiuroniumsalz [6] vom Smp. 161–162°, $[\alpha]_D^{16} = +13{,}4° \pm 5°$ ($c = 0{,}35$ in Me)[5]); eine genaue Analyse der Genine erfolgte nicht. Auch nach Abisch & Reichstein [7] enthält *Pachypodium saundersii* keine Cardenolide, höchstens Spuren von Alkaloiden, jedoch reichlich Glykoside, die sich von 2-Desoxyzuckern ableiten. Ähnliche Resultate gab *P. namaquanum* (Wyley *ex* Harison) Welw. Über weitere chemische Untersuchungen ist uns nichts

[3]) Gesammelt von Pater Dr. J. Gerstner (†) im Urbane Valley, Zululand, Südafrika.

[4]) 1,34 kg frisches Pflanzenmaterial gaben nach Extraktion, die prinzipiell gleich durchgeführt wurde wie sie hier beschrieben wird (aber mit Reinigung mit $Pb(OH)_2$) 1,2 g Ae-Extr., 1,2 g Chf-Extr. und 1,4 g Chf-Alk-(2:1)-Extr. Das ist etwa 5mal weniger als bei unserem Material.

[5]) Ber. $C_{14}H_{22}O_5N_2S$ C 50,90 H 6,70%; gef. C 51,05 H 6,95%. Es dürfte das Derivat der Digitoxose oder eines raumisomeren Zuckers vorgelegen haben.

bekannt. – Wir beschreiben hier eine orientierende präparative Analyse von *P. lealii* und *P. saundersii*.

2) *Beschaffung des Ausgangsmaterials.* Es standen die zwei folgenden Proben zur Verfügung:

a) 2 ganze frische Pflanzen von *P. lealii* WELWITSCH, zur Hauptsache aus den succulenten Knollen bestehend, gesammelt von Herrn Dr. I. B. POLE EVANS im Lundi River Valley bei Fort Victoria, South Rhodesia; Photo vgl. Fig. 2. Sie wurden an

Fig. 2. *Pachypodium lealii* WELWITSCH

Aufnahme der beiden Pflanzen von Probe *a* vom Lundi River Valley, South Rhodesia. Aufnahme I. B. POLE EVANS, 3. 10. 1951 (Briefe vom 22. 10. 1951, 17. 1. und 25. 7. 1964)

Ort und Stelle nur oberflächlich im Schatten getrocknet, am 31. Okt. 51 abgeschickt und erreichten uns am 20. Nov. 1951. Nach Entfernung einiger leicht verschimmelter Teile verblieben 2,45 kg frisches Material, das sofort in Scheiben geschnitten, in 3 Liter Alkohol (96-proz.) eingelegt und bis zur Aufarbeitung (7. Juni 60) verschlossen bei 20° aufbewahrt wurde.

b) 2,25 kg getrocknete Knollen von *Pachypodium saundersii* N. E. BR. Gesammelt von Dr. I. B. POLE EVANS am *locus classicus* in den Ubombo Mountains, Zululand, Südafrika, von ihm in Scheiben geschnitten und getrocknet. Abgeschickt am 3. Juli 1951, erhalten in Basel am 23. Okt. 1951 in sehr gutem Zustand. Bis zur Aufarbeitung bei ca. 20° aufbewahrt.

3) *Extraktion und Vortrennung der Extrakte.* Die Extraktion der Probe a) erfolgte nach früherer Vorschrift [8] aber ohne Reinigung mit $Pb(OH)_2$, ferner wurden

die Chf- und die Chf-Alk-(2:1)-Extrakte auch mit verd. HCl sowie mit Sodalösung ausgeschüttelt und daraus die Basen und Säuren abgeschieden. Probe b) wurde gepulvert, in Wasser geweicht und dann genau gleich extrahiert, nur dass hier auf die Gewinnung der «Basen» verzichtet wurde. Über die Ausbeuten orientiert Tab. 1.

Tabelle 1. *Ausbeuten an Rohextrakten aus* Pachypodium lealii *und* P. saundersii[6])

Art des Extraktes	Probe a *P. lealii* 2,45 kg frische Pflanze Menge		Probe b *P. saundersii* 2,25 kg getrocknete Knollen Menge		Kedde-R.	Xanthydrol
	in g	in %	in g	in %		
Pe-Extr.	5,823	0,238	21,640	0,964	–	+
Chf-Extr.	26,6	1,085	102,154	4,545	–	+
Chf-Alk-(2:1)-Extr.	1,810	0,074	4,830	0,215	–	+
«Basen»	0,061	0,0025	nicht isoliert			
Säuren	1,339	0,055	1,519	0,0675		

Von den 5 rohen Extrakten wurde nur der Chf-Extrakt genauer untersucht (vgl. 4). Der Pe-Extrakt zeigte positive Liebermann-Burchard-Reaktion [9], eine Trennung erfolgte nicht. Die «Basen» gaben mit Mayer's Reagens [10] nur eine schwache Trübung, Alkaloide waren daher bestenfalls in Spuren anwesend. Die rohen Säuren wurden nur orientierend geprüft (vgl. 9).

4) *Trennung des Chloroform-Extraktes.* Dieser zeigte im Papierchromatogramm bei Entwicklung mit $SbCl_3$ [11][7]) nur zwei deutliche Flecke (Fig. 3), beide dürften vermutlich von mehreren ungefähr gleich laufenden Stoffen herrühren. Eine brauchbare Trennung durch Chromatographie an SiO_2 (Vorversuch) gelang nicht. Das

Tabelle 2. *Ausbeuten an rohen Produkten nach milder saurer Hydrolyse des Chf-Extraktes, sowie nach alkalischer Hydrolyse der rohen Genine*

		Probe a = 2,45 kg *P. lealii* frische Pflanze Menge		Probe b = 2,25 kg *P. saundersii* getrocknete Pflanze Menge	
		in g	in %	in g	in %
Saure Hydrolyse des Chf-Extr.	Eingesetzter Chf-Extr.	26,6	1,085	102,154	4,545
	Rohe Genine	10,474	0,428	57,6	2,561
	Roher Zucker	4,753	0,194	27,23	1,21
Alkalische Hydrolyse der rohen Genine	Neutralstoffe	2,761	0,112	12,74	0,567
	Lactone	2,348	0,096	18,426	0,820
	Säuren	1,784	0,073	5,642	0,250

[6]) Abkürzungen für Lösungsmittel usw. vgl. Einleitung zum Exper. Teil.

[7]) Es handelt sich um ein unspezifisches Reagens. Deutlich reagieren 2-Desoxyzucker, auch in glykosidischer Bindung, sowie viele ungesättigte oder stark hydroxylierte alicyclische Verbindungen.

Material wurde daher zunächst einer milden sauren Hydrolyse[8]) unterworfen, wobei rohe Genine und rohe Zucker resultierten (Tab. 2); Untersuchung der letzteren vgl. 5. Die rohen Genine gaben immer noch positive Xanthydrol-Reaktion und enthielten noch merkliche Mengen 2-Desoxyzucker als Methylglykoside[9]) (siehe unten). Sie gaben im Papierchromatogramm (Fig. 4) mindestens 5 Flecke. Ein Versuch zur Trennung an SiO_2 (Vorversuch) gab kein befriedigendes Resultat. Daher wurde das ganze Material alkalisch verseift. Bei der anschliessenden Trennung wurde nur ein relativ kleiner Neutralteil erhalten[10]). Die alkalische Lösung gab nach Ansäuern

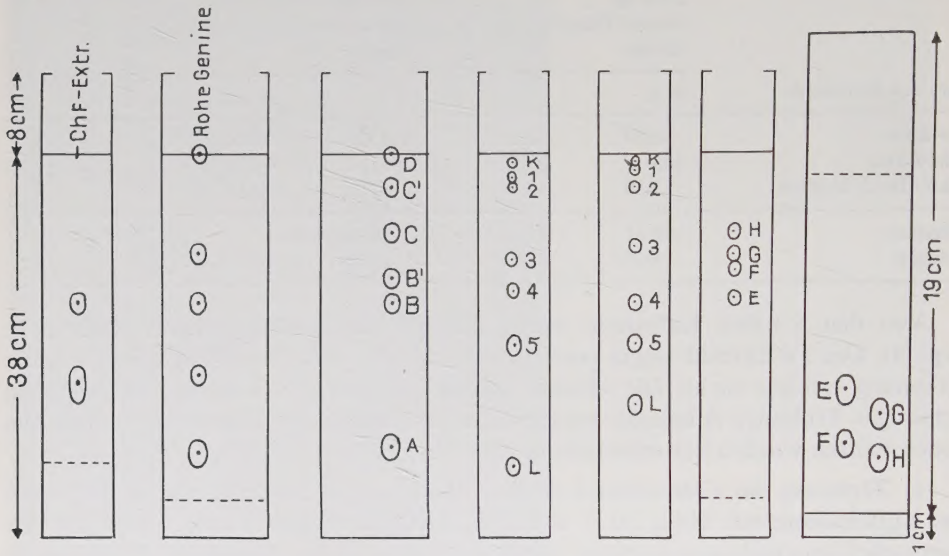

Fig. 3 Be-Chf-(7:5)/Fmd $3^1/_2$ Std.

Fig. 4 Be/Fmd 4 Std.

Fig. 5 Be-Cy-(3:2)/Pgl 16 Std.

Fig. 6 To-Bu-(4:1)/W 23 Std.

Fig. 7 To-Mek-(1:1)/W 23 Std.

Fig. 8 Be-Cy-(3:2)/Pgl 3 Std.

Fig. 9 Eg 1 Std.

Fig. 3–8 zeigen *Beispiele von Papierchromatogrammen*[6]), schematisiert aber massgetreu. Ausführung absteigend. Fig. 3–5 (Glykoside, rohe Genine und Lactone) nach SCHINDLER & REICHSTEIN [13], aber Entwicklung mit $SbCl_3$ [11][7]) oder bei Lactonen auch Spritzen mit NH_2OH in CH_3OH, dann mit $FeCl_3$ in wässeriger 1-proz. HCl [14]. Fig. 6–7 (rohe Zucker) nach RENKONEN & SCHINDLER [15], entwickelt mit Vanillin-$HClO_4$ [16] oder mit $SbCl_3$ [11]. Fig. 8 (Methylglykoside), entwickelt wie Zucker. Die Buchstaben und Nummern bedeuten: K = Zucker K, 1 = Boivinose, 2 = Digitoxose, 3 = Diginose, 4 = Oleandrose, 5 = Cymarose, L = Zucker L. Wo keine Front (gestrichelt) eingezeichnet ist, wurde sie abtropfen gelassen.

Fig. 9 zeigt ein Dünnschichtchromatogramm aufsteigend an SiO_2-G[11]). Entwickelt durch Besprühen mit 20% *p*-Toluolsulfonsäure in Äthanol und anschliessendes Erhitzen auf 100–120°. Die Lactone A, B, B′, C, C′ und D färben sich mit $SbCl_3$ auffallend rot. Die 2-Desoxyzucker (K, 1, 2, 3, 4, 5 und L) und ihre Derivate (E, F, G, H) geben dabei eine graublaue Farbe.

[8]) Ausführung nach RANGASWAMI & REICHSTEIN [12]; unter diesen Bedingungen werden praktisch nur die Glykoside von 2-Desoxyzuckern hydrolysiert.

[9]) Entstanden bei der milden sauren Hydrolyse und vermutlich nach Entfernung des Methanols nicht genügend lang in wässeriger Lösung nachhydrolysiert.

[10]) Er enthielt als Artefakte noch die erwähnten Methylglykoside von Desoxyzuckern.

[11]) Kieselgel G für Dünnschichtchromatographie nach STAHL [17], Korngrösse 0,005–0,025 mm, von E. MERCK AG, Darmstadt.

ein Gemisch, das in Lactone und Säuren getrennt wurde. Über die Ausbeuten orientiert Tab. 2.

5) *Untersuchung der rohen Zucker.* In Papierchromatogrammen (Fig. 6 und 7) wurden bei Entwicklung mit Vanillin-Perchlorsäure oder $SbCl_3$ ca. 7 Flecke erhalten, davon 5 mit Laufstrecken wie Boivinose[12]), Digitoxose, Diginose, Oleandrose und Cymarose. Die zwei weiteren (K und L) waren Unbekannte, wobei L möglicherweise einem Methyldigitoxosid entspricht. Nach energischer saurer Hydrolyse mit KILIANI-Mischung [18] liess sich im Pchr[13]) auch reichlich Glucose nachweisen. Ein Versuch zur Trennung an Kohle [20] gab kein befriedigendes Resultat. Auf eine Trennung durch Verteilungschromatographie wurde verzichtet. Hingegen wurden aus den Neutralstoffen (vgl. 6) die Methylglykoside von Diginose, Oleandrose und Cymarose teilweise rein, teilweise in Form binärer Gemische isoliert. Durch saure Hydrolyse und Bestimmung der Drehung liess sich feststellen, dass L-Diginose, L-Oleandrose und D-Cymarose darin enthalten waren. Daraus darf geschlossen werden, dass auch die Digitoxose als D-Form enthalten war. Die Natur des Zuckers, der den Fleck 1 gegeben hatte (Laufstrecke wie Boivinose), bleibt unsicher.

6) *Untersuchung der Neutralstoffe.* Dieses Material zeigte im Papierchromatogramm (Fig. 8) bei Entwicklung mit $SbCl_3$ vier Flecke (E, F, G und H)[14]). Dieselben

Tabelle 3. *Eigenschaften und vermutliche Zusammensetzung von E, F, G und H*

Präparat	Smp. $[\alpha]_D$ in Chf	Zucker nach milder saurer Hydrolyse, nach Pchr	Spez. Drehung des erhaltenen rohen Zuckers (ev. Gemisch)	Drehung der reinen Zucker in W nach Lit.	Vermutliche Zusammensetzung des Präparates [und spez. Drehung der Komponenten nach Lit. oder nach eigener Messung]
E	amorph $[+6,3° \pm 1°]$	Oleandrose } Cymarose }	$[+21,8° \pm 3°]$ in An	L-Oleandrose $[+12,0° \pm 2°]$ [22] D-Cymarose $[+48,9° \pm 4°]$ [23]	β-Methyl-L-oleandropyranosid $[+95,3° \pm 2°$ Chf$]$[15]) β-Methyl-D-cymaropyranosid [ca. $+12°$ in Me][16])
F	amorph $[-128,9° \pm 2°]$	Diginose	$[-69,6° \pm 6°]$ in W	L-Diginose $[-65,2° \pm 3°]$ [24]	α-Methyl-L-diginopyranosid $[-81,4° \pm 2°$ An$]$[17]) $[-128,9° \pm 2°$ Chf$]$[15])
G	80,5–82° $[-98,9° \pm 2°]$	Oleandrose	$[+9,3° \pm 4°]$ in W	L-Oleandrose $[+12,0° \pm 2°]$ [22]	α-Methyl-L-oleandropyranosid[15]) $[-98,9° \pm 2°$ Chf$]$[15])
H	amorph $[+130,7° \pm 1°]$	Cymarose } Diginose }	$[-17,2° \pm 3°]$ in An	D-Cymarose $[+48,9° \pm 4°]$ [23] L-Diginose $[-65,2° \pm 3°]$ [24]	α-Methyl-D-cymaropyranosid $[+212,0° \pm 2°$ Me$]$ [23] β-Methyl-L-diginopyranosid [ca. $+117°$ An][18]) [ca. $+70°$ Chf][18])

[12]) Die Identifizierung der Boivinose ist unsicher, da 2-Desoxyrhamnose in den verwendeten Systemen eine sehr ähnliche Laufstrecke zeigt.

[13]) System Bu/W (Front, ca. 14 Std.), entwickelt mit Anilin-hydrogenphtalat nach PARTRIDGE [19].

[14]) Es dürfte weitere Stoffe enthalten, die mit $SbCl_3$ keine Färbung geben.

[15]) Experimenteller Teil dieser Arbeit.

[16]) Schätzung auf Grund des für das α-Methyl-D-cymarosid gefundenen Wertes [23].

[17]) α-Methyl-D-diginopyranosid zeigte $+81,4° \pm 2°$ in An [25].

[18]) Aus den für das α-Methyl-L-diginopyranosid gefundenen Werten[15]) berechnet.

vier Flecke wurden auf der Dünnschichtplatte erhalten (Fig. 9), wobei sich die Reihenfolge von F und G jedoch umkehrte. Chromatographie an Al_2O_3 gab keine brauchbare Trennung, eine solche gelang jedoch durch Chromatographie an viel feinem SiO_2 nach DUNCAN [21]. G wurde dabei in leicht sublimierbaren Kristallen ($C_8H_{16}O_4$) isoliert, E, F und H in Form farbloser amorpher Präparate, die sich im Hochvakuum unzersetzt destillieren liessen (vgl. Tab. 3) und von denen jedes im Papierchromatogramm sowie auf der Dünnschichtplatte nur *einen* Fleck gab. Trotzdem waren nur G und F rein; E und H bestanden jeweils aus zwei Stoffen, die in den verwendeten Systemen praktisch dieselbe Laufstrecke zeigten. Es handelte sich in allen Fällen um Methylglykoside von 2-Desoxyzuckern[19]).Die vermutliche Zusammensetzung der vier Präparate (vgl. Tab. 3) liess sich wie folgt ermitteln.

F lieferte bei der milden sauren Hydrolyse L-Diginose. Aus der Drehung von F folgt, dass das bisher noch unbekannte α-Methyl-L-diginopyranosid vorgelegen hat. In gleicher Weise wurde G als das noch unbekannte α-Methyl-L-oleandrosid erkannt[20]). E gab bei der milden sauren Hydrolyse zwei Zucker mit Laufstrecken wie Oleandrose und Cymarose. Da die Oleandrose (wie bei G ermittelt) als L-Form vorlag, folgt aus der Drehung des rohen aus E erhaltenen Zuckergemisches, dass dieses die Cymarose als D-Form enthalten hatte. Da E bei der Chromatographie rascher läuft als G, kann es nicht das α- sondern nur das β-Methyl-L-oleandrosid enthalten haben. Dieses konnte aus dem Gemisch (E) über sein krist. Phenylurethan oder sein krist. 3,5-Dinitrobenzoat in reiner Form (aber amorph) isoliert werden und zeigte erwartungsgemäss eine starke Rechtsdrehung (vgl. Tab. 3). Da E nur schwach rechts dreht, sollte die zweite Komponente von E vermutlich eine Linksdrehung besitzen, was nur für das β-Methyl-D-cymaropyranosid zutreffen kann[21]). Da H bei der Chromatographie erheblich anders läuft als F, muss die Diginose darin als β-Methyl-L-diginopyranosid vorliegen, das nur eine mässige Rechtsdrehung zeigen sollte. Die starke Rechtsdrehung von H deutet darauf hin, dass die zweite Komponente eine sehr starke Rechtsdrehung haben sollte, was für α-Methyl-D-cymaropyranosid zutrifft. Dieselbe Schlussfolgerung ergibt sich aus der oben genannten Tatsache, dass bereits für E die Anwesenheit von β-Methyl-D-cymaropyranosid abgeleitet wurde.

7) *Untersuchung der Lactone.* Die Lactone aus Probe a) gaben im Pchr (Fig. 5) 5 Flecke (A, B, C, C′ und D); bei Probe b) wurde ein weiterer Fleck (B′) erhalten, dafür fehlte C. Chromatographie an Al_2O_3 sowie an gewöhnlichem Silicagel gab keine befriedigende Trennung. Eine solche konnte durch Verteilungschromatographie [27] im System von Fig. 5 mit Cellulose als Träger, sowie durch Chromatographie an viel feinem SiO_2 nach DUNCAN [21] erreicht werden. Probe a) wurde nach der erst-

---

[19]) Wie erwähnt bei der milden sauren Hydrolyse in Methanol entstanden, wobei zur anschliessenden Spaltung in wässeriger Lösung offenbar nicht lange genug nachhydrolysiert wurde. Aus diesem Grunde vermuten wir auch, dass es sich durchweg um Pyranoside handeln muss, da kaum anzunehmen ist, dass auch Furanoside der Nachhydrolyse entgangen sind. Die Untersuchung dieser Artefakte lohnte sich, da sie die Identifizierung der Zucker ermöglicht hat.

[20]) Ein Gemisch von α- und β-Methyl-L-oleandrosiden ist von ELS *et al.* [26] beschrieben.

[21]) Aus dem für α-Methyl-D-cymaropyranosid gefundenen Wert [23] würde sich allerdings für β-Methyl-D-cymaropyranosid ein solcher von ca. +12° berechnen. Es ist aber gut möglich, dass die Drehung, besonders in Chf, in Wirklichkeit doch negativ ist.

genannten Methode, Probe b) nach DUNCAN getrennt. Die zwei Hauptbestandteile A und B sowie B′ wurden in Kristallen erhalten, C und C′ nur in Form amorpher Präparate. D wurde nicht isoliert. Über die Ausbeuten orientiert Tab. 4, dort ist auch eine Schätzung der total vorhandenen Menge gegeben.

Tabelle 4. *Ausbeuten der in papierchromatographisch reiner Form isolierten Lactone und Schätzung der in frischen sowie in getrockneten Pflanzen wirklich vorhandenen Menge*

	Chf-Extr. a aus 2,45 kg *P. lealii* (frische Pflanzen)			Chf-Extr. b aus 2,25 kg *P. saundersii* (getrocknete Pflanzen)		
	Menge roh		Schätzung der wirklich vorhandenen Menge in %	Menge roh		Schätzung der wirklich vorhandenen Menge in %
	in g	in %		in g	in %	
Eingesetzt	2,348	0,096	0,1	18,426	0,821	1
Isoliert						
A	0,782	0,032	0,06	4,956	0,220	0,36
B	0,497	0,020	0,038	6,880	0,306	0,50
B′	–	–	–	1,229	0,055	0,09
C	0,014	0,0006	0,001	–	–	–
C′	0,013	0,0005	0,001	0,025	0,0011	0,04
D	–	–	0,0002	–	–	0,01

Weiter untersucht wurden nur die krist. Lactone A, B und B′. Es handelt sich vermutlich um neue Stoffe, die wir als Pacholid (A), Saunderolid (B) und Dehydrosaunderolid (B′) bezeichnen. Sie lieferten krist O-Acetylderivate. Die wichtigsten Eigenschaften und analytischen Befunde der 6 Stoffe sind in Tab. 5 zusammengestellt. Alle 6 Stoffe sind bei 0,01 Torr und ca. 170–180° unzersetzt sublimierbar, trotzdem wurden bei den Massenspektren (vgl. Fig. 16–21) nur für die freien Lactone deutliche Spitzen des Molekel-Ions erhalten. Die Fig. 10–15 zeigen die IR.-Spektren, Fig. 16–21 die Massenspektren, Fig. 22 die Rotationsdispersion von A und B, und Fig. 23–25 die Protonenresonanzspektren. Nachfolgend werden die drei Lactone kurz besprochen. Eine vollständige Strukturbestimmung erfolgte nicht. Einige Hydrierungs- und Dehydrierungs-Reaktionen gaben aber Hinweise auf Teilstrukturen.

A = Pacholid. Nach Analyse und Spektren liegt ein einfach ungesättigtes γ-Lacton $C_{21}H_{30}O_4$ vor, das eine sekundäre leicht acetylierbare HO-Gruppe und eine Ketogruppe (aliphatisch oder in Sechsring) enthält. Pacholid lieferte ein krist. O-Acetylpacholid $C_{23}H_{32}O_5$. Die Doppelbindung ist isoliert (auch nicht β,γ-ständig zur Ketogruppe). Damit sind alle funktionellen Gruppen festgelegt. Falls keine versteckte Doppelbindung übersehen wurde, sollte A drei C-Ringe enthalten. Nach dem Protonenresonanzspektrum sind zwei tertiäre Methylgruppen vorhanden, eine dritte ist an einem C-Atom gebunden, das ein H-Atom trägt $>CH-CH_3$, ferner ist die isolierte Doppelbindung dreifach substituiert.

Die Ketogruppe ist gehindert, A blieb bei mehrstündigem Kochen mit Hydroxylaminacetat unverändert. Bei kurzer Hydrierung von O-Acetylpacholid mit Pt in Eisessig wurde Dihydro-O-acetylpacholid (Tab. 6) erhalten, das mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr gab und auch nach dem UV.-Spektrum keine C=C-

Tabelle 5. *Eigenschaften und analytische Befunde der 3 Lactone und ihrer O-Acetylderivate*[6])

Stoff	Smp., $[\alpha]_D$	Brutto-formel (Molgew. ber.)	Molgew. gef. nach Massen-spektrum[22])	UV. in Alk λ_{max} in mμ ($\log\varepsilon$)[23])	UV. in Cy λ_{max} ($\log\varepsilon$)[24])	$C(NO_2)_4$	Weitere Bestim-mungen
A = Pacholid	174–175° [−84,2 ± 2] Chf	$C_{21}H_{30}O_4$ (346,45)	346 Fig. 16	<197 (3,76) 293 (1,69)			IR. Fig. 10 ORD. Fig. 22
Ac-A = O-Acetyl-pacholid	134–137° [−78,3 ± 4] Chf	$C_{23}H_{32}O_5$ (388,49)	Fig. 17	<197 (3,79) 291 (1,79)	<190 (3,99)	+	IR. Fig. 11 NMR. Fig. 23
B = Saunderolid	164–166° [−67,5 ± 2] An	$C_{20}H_{28}O_4$ (332,42)	332[25]) Fig. 18	<195 (3,90) 286 (1,57)			IR. Fig. 12 ORD. Fig. 22
Ac-B = O-Acetyl-saunderolid	197–200° [−70,0 ± 2] Chf	$C_{22}H_{30}O_5$ (374,46)	Fig. 19	<197 (3,78) 284 (1,43)	<190 (∼3,70[26]))	+	IR. Fig. 13 NMR. Fig. 24
B′ = Dehydro-saunderolid	126–128° [−109,1 ± 2] Chf	$C_{20}H_{26}O_4$ (330,41)	330 Fig. 20	199 (3,93) 236 (3,90) 319 (1,82)			IR. Fig. 14
Ac-B′ = O-Acetyl-dehydro-saunderolid	156–158° [−112,7 ± 2] Chf	$C_{22}H_{28}O_5$ (372,44)	372 Fig. 21	<195 (4,04) 236 (3,84) 324 (1,82)	<190 (4,08) 233 (3,78) 330 (1,70)	+	IR. Fig. 15 NMR. Fig. 25

Doppelbindung mehr enthielt (in Alkohol nur das Maximum der Ketogruppe bei 290 mμ ($\log\varepsilon = 1{,}52$), bei 197 mμ war $\log\varepsilon = 3{,}09$)[27]). Im IR.-Spektrum (Tab. 6) sind die Banden der Lacton-, Acetyl- und Keto-Gruppe vorhanden. Bei länger dauernder Hydrierung mit viel Pt wurde auch die Ketogruppe reduziert; das kristallisiert erhaltene Tetrahydro-O-acetylpacholid zeigte im IR. die Ketobande nicht mehr, liess sich aber mit CrO_3 zum Dihydroderivat zurückdehydrieren.

Dehydrierung mit Selen. Wegen der für ein Diterpenderivat ungewöhnlichen Zusammensetzung (C_{21}!) wurde eine Selendehydrierung ausgeführt. Zu diesem Zwecke wurden 600 mg Pacholid (A) zunächst mit $LiAlH_4$ in Tetrahydrofuran

[22]) Wir danken Herrn Dr. E. STENHAGEN, Göteborg, auch hier bestens für die Aufnahme der Massenspektren (vgl. Fig. 16–21).

[23]) <197 (3,76) usw. bedeutet, dass das Maximum unter 197 mμ liegt und dass $\log\varepsilon$ bei 197 mμ 3,76 betragen hatte. Überall berechnet auf das angegebene Molgewicht.

[24]) Es wurde die bei JANIAK *et al.* [28] erwähnte verbesserte Apparatur benützt, die in Cyclohexan bis 188 mμ zuverlässige Werte gab. <190 (4,08) usw. bedeutet, dass das Maximum unter 190 mμ lag und bei dieser Wellenlänge ein $\log\varepsilon = 4{,}08$ gefunden wurde.

[25]) Das Präparat enthielt noch etwas Pacholid (Lacton A) als Verunreinigung.

[26]) Grobe Schätzung, da wegen der geringen Löslichkeit eine gesättigte Lösung verwendet werden musste.

[27]) Wegen Zeit- und Materialmangel wurde von diesem Hydrierungsprodukt keine Analyse gemacht. Hingegen zeigt das IR.-Spektrum, dass die Acetoxylgruppe nicht etwa durch Hydrogenolyse verloren gegangen ist.

reduziert und das rohe amorphe Reduktionsprodukt (559 mg, das im IR. in KBr keine Carbonylbande mehr zeigte) mit Selen 24 Std. im evakuierten Rohr auf 310° erhitzt. Das Pentan-lösliche neutrale Rohprodukt (168 mg) konnte nach Destillation durch Chromatographie an SiO_2 nach DUNCAN in vier Kohlenwasserstoffpräparate getrennt werden:

6,5 mg UM 30, farbloses Öl, nach UV. nicht aromatisch,
6,0 mg UM 31, farbloses Öl, nach UV. Benzolderivat,
5,5 mg UM 32, farbloses Öl, nach UV. Naphtalinderivat,
16 mg rohes UM 33/34, kristallin, nach UV. Phenanthrenderivat.

Die drei ersten wurden nicht untersucht. Das Phenanthrenderivat gab nach Sublimation und Umkristallisieren 4 mg praktisch reines 2-Methylphenanthren (Präp. UM 80), identifiziert durch Mischprobe, Papierchromatogramm und UV.-Spektren. Es ist möglich, aber unsicher, dass Pacholid das Phenanthrengerüst in hydrierter Form bereits besitzt.

Durch Versuche im Mikromaßstab wurde festgestellt, dass Pacholid bei 8-stündigem Kochen mit KOH in Methanol nur zur entsprechenden Hydroxysäure verseift wurde. Nach Ansäuern wurde wieder Pacholid (nach Papierchromatogramm einheitlich) zurück erhalten.

B = Saunderolid. Nach Analyse und Spektren liegt ein einfach ungesättigtes γ-Lacton $C_{20}H_{28}O_4$ vor. Acetylierung gab das krist. O-Acetylsaunderolid $C_{22}H_{30}O_5$. Saunderolid besitzt genau gleiche funktionelle Gruppen wie Pacholid (A). Nach Analyse und Massenspektrum unterscheidet es sich vom Pacholid durch den Mindergehalt der Elemente CH_2. Nach dem Protonenresonanzspektrum enthält es eine tertiär gebundene Methylgruppe weniger wie dieses, die anderen Signale liegen an fast gleichen Stellen. Die chemischen Eigenschaften sind trotzdem etwas verschieden.

Saunderolid lieferte ein krist. Oxim und bei der katalytischen Hydrierung des O-Acetylderivates wurde unter Aufnahme von 2 Mol. H_2 leicht ein krist. Tetrahydro-O-acetylsaunderolid[27]) erhalten, das mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung mehr zeigte und auch nach dem UV.-Spektrum (in Cyclohexan im kurzwelligen Bereich) keine Doppelbindung mehr enthielt. Es gab im IR. im CO-Bereich nur noch die Bande der Acetoxylgruppe und der γ-Lacton-Gruppierung. Es liess sich mit CrO_3 leicht zu einem krist. Dehydro-tetrahydro-O-acetylsaunderolid[27]) dehydrieren (das dem Dihydro-O-acetylpacholid entspricht). Auch dieser Stoff gab mit Tetranitromethan keine Gelbfärbung und zeigte im kurzwelligen UV. keine Andeutung der für eine Doppelbindung typischen Absorption. Hingegen war die Absorption einer Ketogruppe sichtbar, die besonders im IR.-Spektrum sehr deutlich war. Falls Pacholid und Saunderolid sich tatsächlich nur durch eine tertiär gebundene Methylgruppe voneinander unterscheiden, so muss diese sich in der Nähe der Ketogruppe befinden, um die sterische Hinderung derselben beim Pacholid verständlich zu machen.

Dehydrierung mit Selen. 580 mg Saunderolid wurden ebenfalls zunächst mit $LiAlH_4$ reduziert und das erhaltene amorphe Produkt (544 mg) mit Selen bei 310° dehydriert. Das neutrale, Pentan-lösliche Rohprodukt (275 mg) gab 228 mg destillierte Kohlenwasserstoffe, die wie bei A getrennt wurden. Erhalten wurden:

12 mg Präp. UM 25, farbloses Öl, nach UV. nicht aromatisch,
13 mg Präp. UM 26/27, farbloses Öl, nach UV. Benzolderivat,
7 mg Präp. UM 28, farbloses Öl, nach UV. Naphtalinderivat,
31 mg rohes Präp. UM 23/24, kristallin, nach UV. Phenanthrenderivat.

Sublimation und Kristallisation lieferte 3,5 mg reines 2-Isopropylphenanthren (Präp. UM 81), das wie oben identifiziert wurde.

Versuche im Mikromaßstab zeigten, dass Saunderolid gegen längeres Kochen mit KOH in Methanol nicht völlig beständig ist. Nach Ansäuern wurde ein Lactongemisch erhalten, das im Papierchromatogramm neben dem B-Fleck auch noch den C-Fleck zeigte.

B′ = Dehydrosaunderolid. Nach Analyse und Spektren liegt ein doppelt ungesättigtes γ-Lacton $C_{20}H_{26}O_4$ vor. Auch dieser Stoff gab ein krist. O-Acetylderivat $C_{22}H_{28}O_5$. Es liess sich zeigen, dass Dehydrosaunderolid sich lediglich durch die

Tabelle 6. *Übersicht der Hydrierungsergebnisse mit charakteristischen Banden im IR. (in μ)*

O-Acetyl-A	5,62 (CCl_4)	O-Ac-B	5,65 (CH_2Cl_2)	O-Ac-B′	5,64 (CH_2Cl_2)
F. 134–137°	5,76	F. 197–200°	5,76	F. 156–158°	5,78
	5,88		5,88		6,02
	$\downarrow H_2$ + Pt		$\downarrow 2H_2$ + Pt		$\downarrow 3H_2$ + Pt
Dihydro-	5,66 (CH_2Cl_2)	Tetrahydro-	2,78 (CCl_4)	Hexahydro-	2,76 (CH_2Cl_2)
O-Ac-A	5,78	O-Ac-B	5,64	O-Ac-B′	5,66
F. 138–141°	5,88	F. 123–126°	5,75	amorph	5,78
	$CrO_3 \uparrow\downarrow H_2$ + Pt		$\downarrow CrO_3$	CrO_3	
Tetrahydro-	2,76 (CH_2Cl_2)	Dehydro-tetrahydro-		5,68 (CH_2Cl_2)	
O-Ac-A	5,67	O-Ac-B		5,81	
F. 197–200°	5,78	F. 158–161°		5,88	

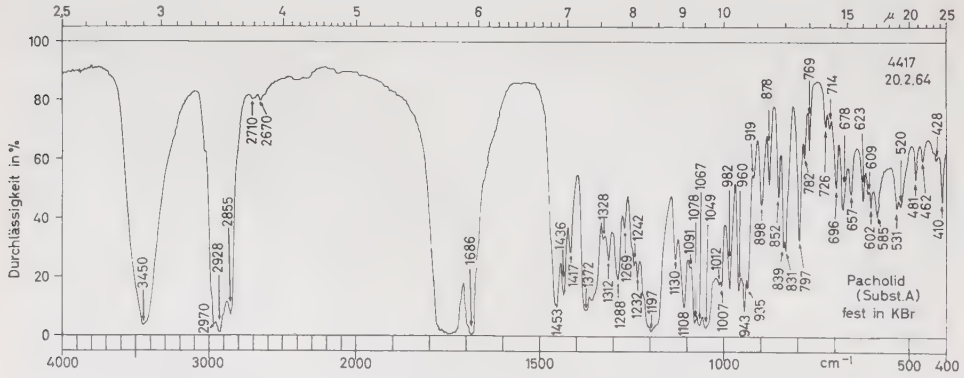

Fig. 10. *IR.-Absorptionsspektrum von Pacholid (Lacton A, Präp. UM 6)*
3,9 mg fest in KBr (ca. 300 mg)[28]. In CH_2Cl_2 (0,2 mm, c = 0,06 M) zeigte der Stoff scharfe Banden bei 2,78; 5,65 und 5,89 μ[29]).

[28]) Aufgenommen von den Herren W. Schwab und Ch. Senn auf einem Perkin-Elmer-Zweistrahl-Gitter-Spektrophotometer, Modell 125.

[29]) Aufgenommen von Frl. I. Hättenschwiller, Herrn K. Liebl und Herrn R. Bührer auf einem Perkin-Elmer-Zweistrahl-IR.-Spektrophotometer, Modell 21 mit NaCl Prisma.

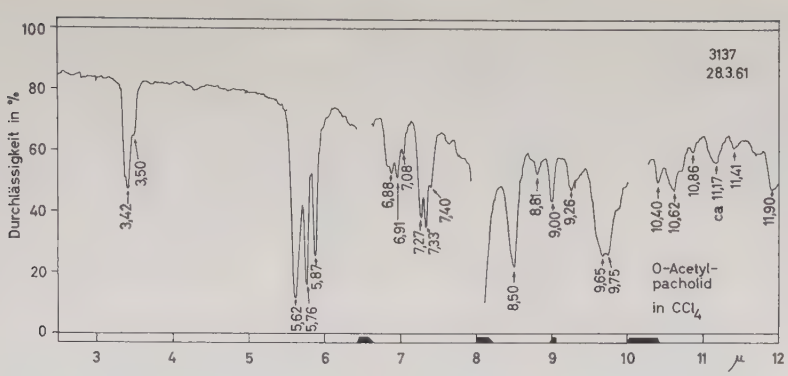

Fig. 11. *IR.-Absorptionsspektrum von O-Acetylpacholid* (*Ac-A, Präp. UM 8*)
$c = 0{,}06$ M, $d = 0{,}2$ mm in CCl_4[29])

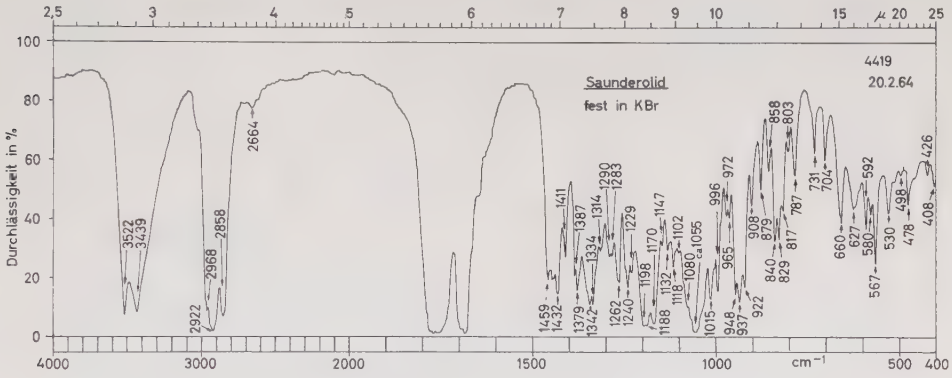

Fig. 12. *IR.-Absorptionsspektrum von Saunderolid* (*Lacton B, Präp. UM 7*)
3,9 mg fest in KBr (ca. 300 mg)[28]. In CH_2Cl_2 (0,2 mm, $c = 0{,}06$ M) zeigte der Stoff scharfe Banden bei 2,79; 5,66 und 5,87 μ[29])

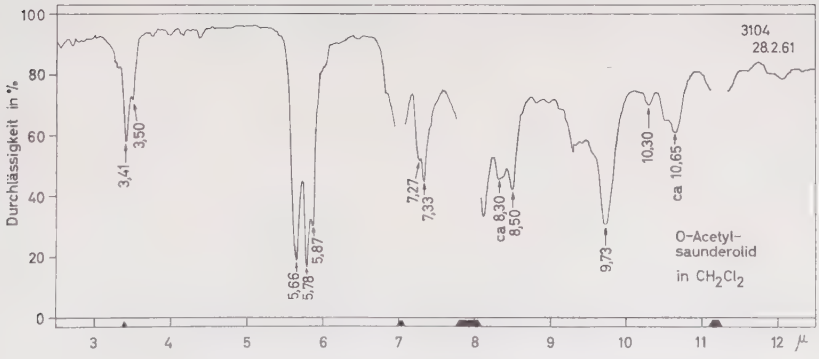

Fig. 13. *IR.-Absorptionsspektrum von O-Acetylsaunderolid* (*Ac-B, Präp. UM 5*),
$c = 0{,}06$ M, $d = 0{,}2$ mm in CH_2Cl_2[29])

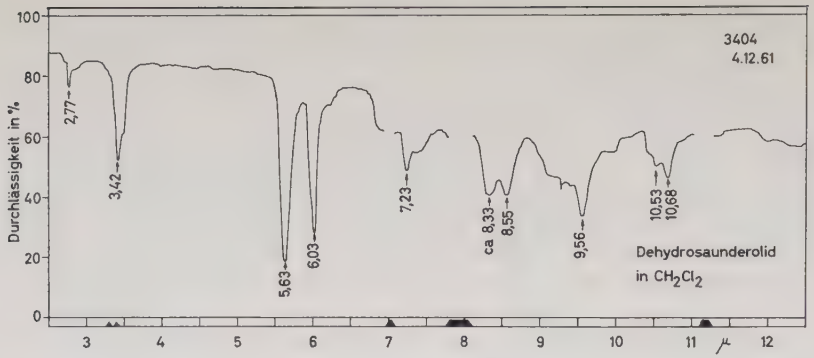

Fig. 14. *IR.-Absorptionsspektrum von Dehydrosaunderolid* (*Subst. B', Präp. UM 13*), $c = 0{,}06$ M, $d = 0{,}2$ mm in CH_2Cl_2[29])

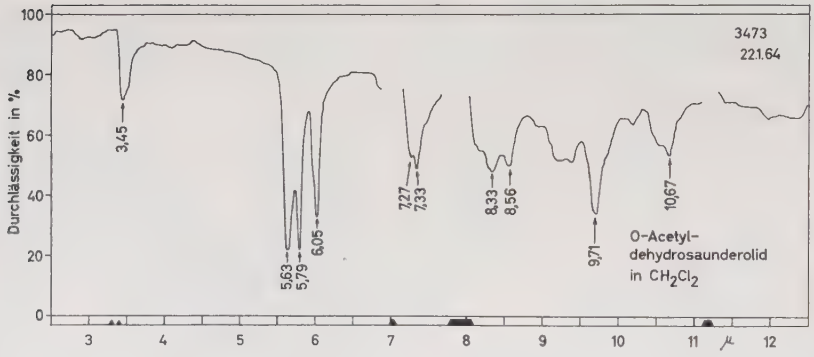

Fig. 15. *IR.-Absorptionsspektrum von O-Acetyldehydrosaunderolid* (*Ac-B', Präp. UM 22*), $c = 0{,}06$ M, $d = 0{,}2$ mm in CH_2Cl_2[29])

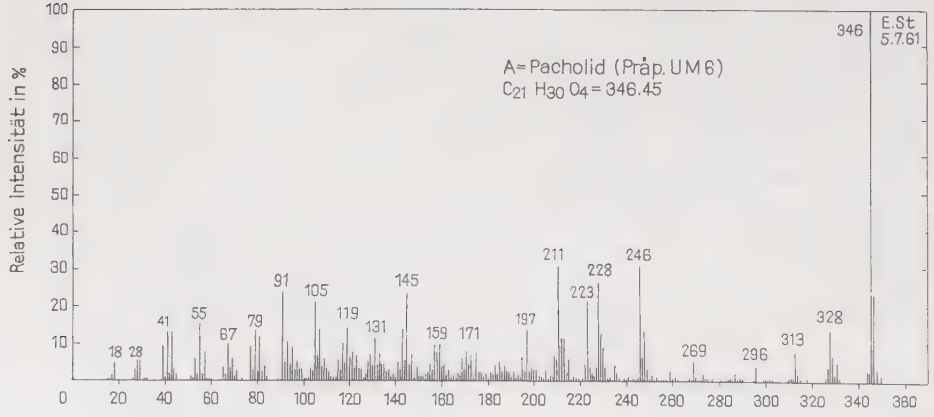

Fig. 16. *Massenspektrum von Pacholid* (*Lacton A, Präp. UM 6*), Smp. 174–175°. $C_{21}H_{30}O_4 = 346{,}45$[22])

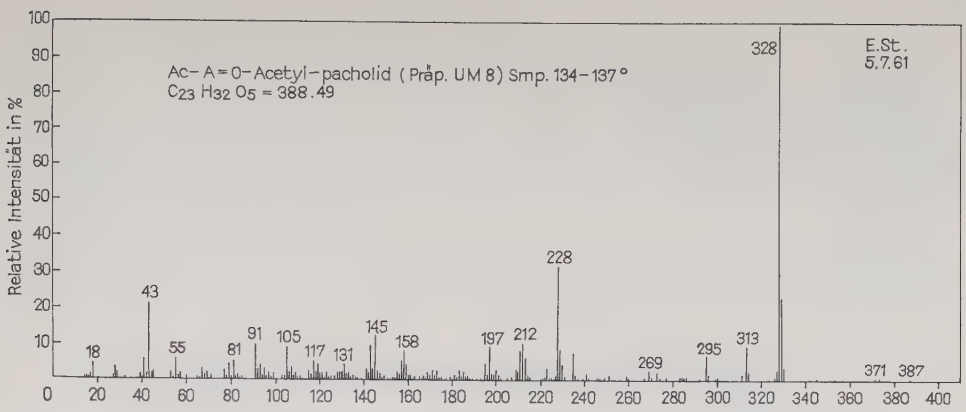

Fig. 17. *Massenspektrum von O-Acetylpacholid* (*Ac-A, Präp. UM 8*), Smp. 134–137°. $C_{23}H_{32}O_5$ = 388,49[22])

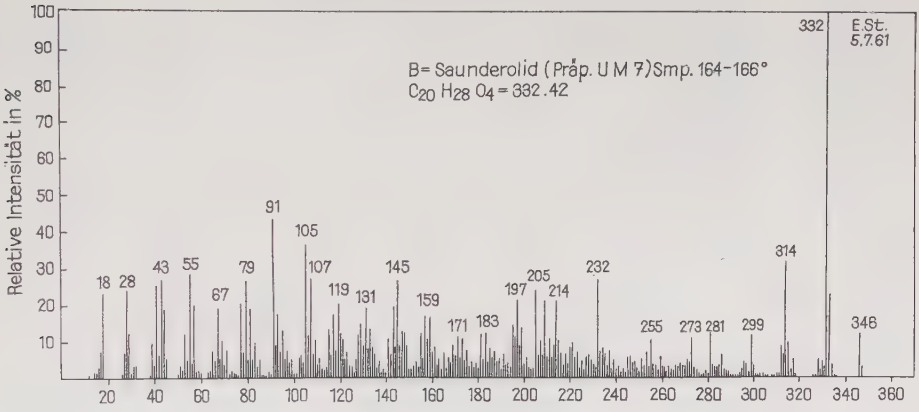

Fig. 18. *Massenspektrum von Saunderolid* (*Lacton B, Präp. UM 7*), Smp. 164–166°. $C_{20}H_{28}O_4$ = 332,42, noch etwas Pacholid (Lacton A) enthaltend[22])

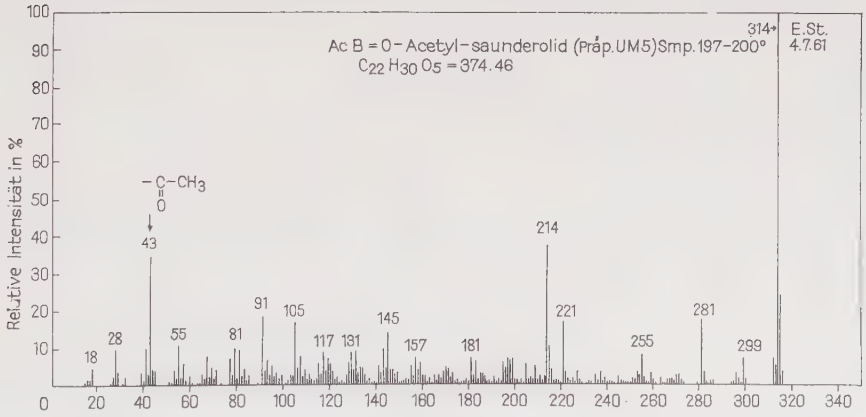

Fig. 19. *Massenspektrum von O-Acetylsaunderolid* (*Ac-B = Präp. UM 5*), Smp. 197–200°. $C_{22}H_{30}O_5$ = 374,46[22])

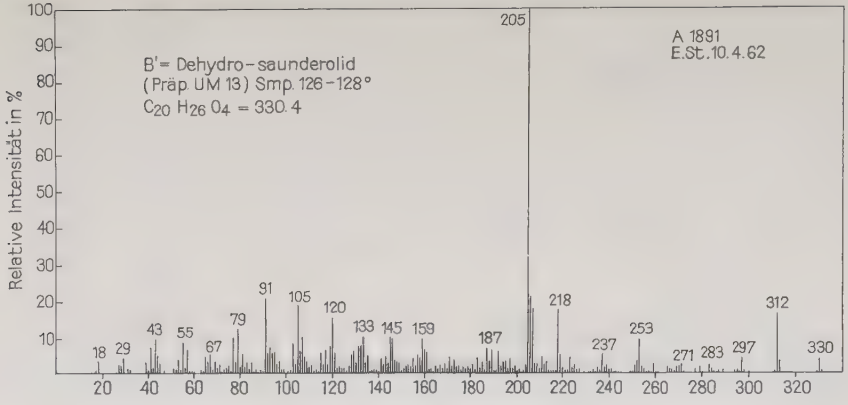

Fig. 20. *Massenspektrum von Dehydrosaunderolid (Lacton B' = Präp. UM 13)*, Smp. 126–128°. $C_{20}H_{26}O_4$ = 330,41[22])

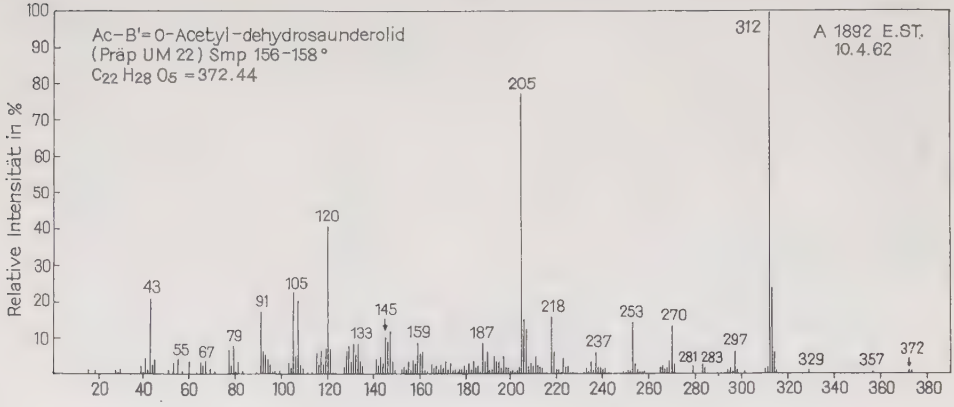

Fig. 21. *Massenspektrum von O-Acetyldehydrosaunderolid (Ac-B' = Präp. UM 22)*. Smp. 156–158°. $C_{22}H_{28}O_5$ = 372,44[22])

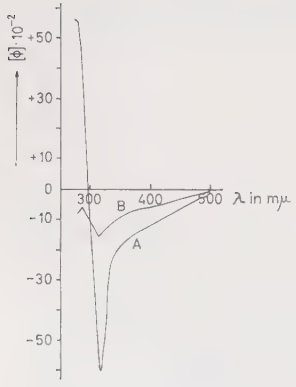

Fig. 22. *Optische Rotationsdispersion in Methanol*

A = Pacholid (Lacton A) zeigt a = −116°; B = Saunderolid (Lacton B) zeigt a = −10°[30])

[30]) Wir danken Herrn Prof. W. Klyne, London, auch hier bestens für die Aufnahme dieser Spektren.

zweite Doppelbindung, die in Konjugation zur Ketogruppe steht, vom Saunderolid unterscheidet. Nach dem Kernresonanzspektrum (Fig. 25) ist diese vermutlich trisubstituiert mit Proton β-ständig zur CO-Gruppe. Hydrierung von O-Acetyl-B′ führte unter Aufnahme von ca. 3,5 Mol. H_2 zu einem amorphen Rohprodukt, das bei Dehydrierung mit CrO_3 in guter Ausbeute krist. Dehydro-tetrahydro-O-acetyl-B lieferte (Mischprobe), wodurch B′ und B direkt verknüpft sind. Tab. 6 gibt eine Übersicht der Hydrierungsergebnisse.

8) *Säuren aus alkalischer Verseifung* (*Tab. 2*). Dieses Material kristallisierte nach längerem Stehen teilweise. Eine Trennung erfolgte nicht. Ca. 50% liessen sich bei

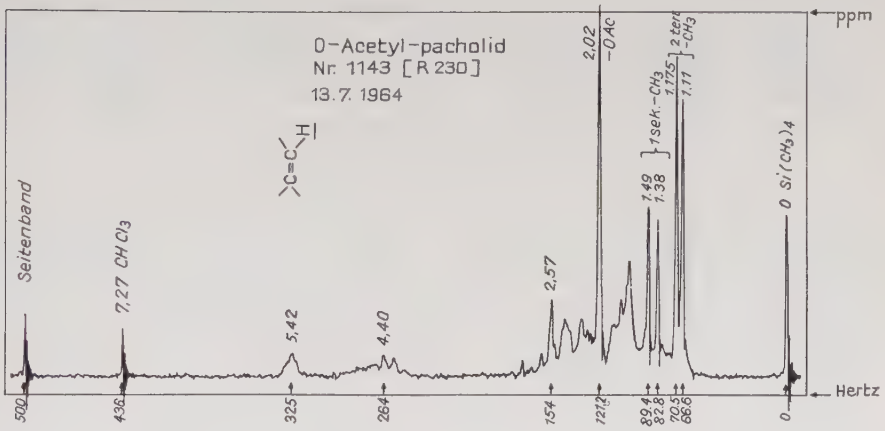

Fig. 23. *Protonenspinresonanzspektrum von O-Acetylpacholid* (*Ac-A*, *Präp. UM 8*), Smp. 134–137°. $C_{23}H_{32}O_5$ (388,49). 0,16 M in 0,4 ml $CDCl_3$[31])

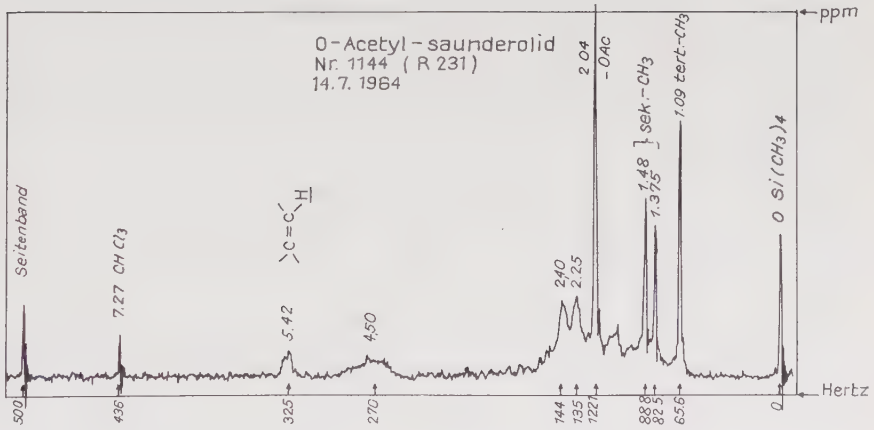

Fig. 24. *Protonenspinresonanzspektrum von O-Acetylsaunderolid* (*Ac-B*, *Präp. UM 5*), Smp. 197–200°. $C_{22}H_{30}O_5$ = 374,46. 0,19 M in 0,4 ml $CDCl_3$[31])

[31]) Wir danken Herrn Dr. R. Zürcher im Physiklabor der CIBA Aktiengesellschaft, Basel, auch hier bestens für die Aufnahme und Interpretation dieser Spektren. Zur Aufnahme diente ein modifizierter Varian-Spektrograph, Modell V-4302, bei 60 Megahertz und 21°. Die Signale sind auf 0,01 ppm genau.

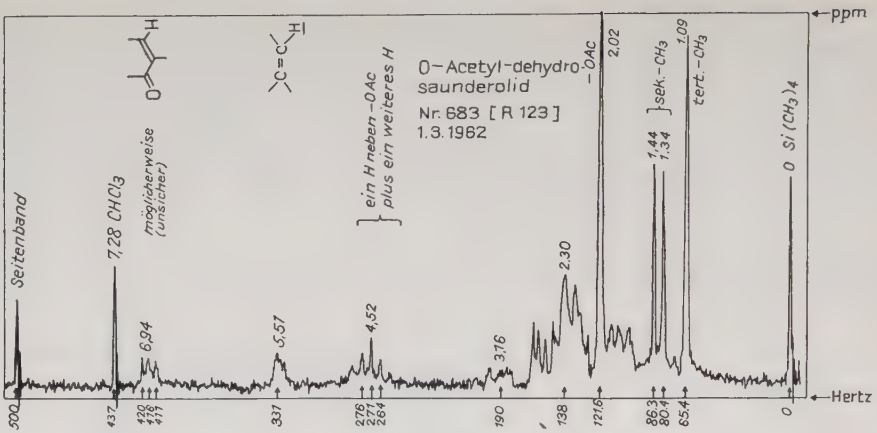

Fig. 25. *Protonenspinresonanzspektrum von O-Acetyldehydrosaunderolid (Ac-B', Präp. UM 22)*, Smp. 156–158°. $C_{22}H_{28}O_5$ = 372,44. 0,1 M in 0,48 ml $CDCl_3$[31]).

0,05 Torr und 240–260° destillieren. Das Destillat zeigte im Papierchromatogramm und im Dünnschichtchromatogramm ca. 6 Flecke. Nach UV.- und IR.-Spektren waren keine Aromate anwesend, wohl aber isolierte Doppelbindungen und Ketogruppen, teilweise konjugiert ungesättigt, sowie Methoxylgruppen. Die Eigenschaften wären mit der Annahme verträglich, dass Triterpensäuren vorliegen. Eine weitere Untersuchung erfolgte nicht.

9) *Untersuchung der Säuren (vgl. Tab. 1), isoliert vor alkalischer Verseifung.* Von diesem Material waren ca. 22% bei 0,05 Torr und 120–130° destillierbar. Das Destillat enthielt nach UV.- und IR.-Spektren keine Aromate, vermutlich isolierte Doppelbindungen sowie auch Methoxylgruppen. Im Papierchromatogramm und im Dünnschichtchromatogramm waren 4 bzw. 5 Flecke sichtbar; eine Trennung erfolgte nicht.

10) *Diskussion der Ergebnisse.* Die bisherigen Resultate zeigen, dass *Pachypodium lealii* und *Pachypodium saundersii* reichlich Glykoside enthalten, die sich zur Hauptsache von zwei Monohydroxy-monoketolactonen (Pacholid (A) und Saunderolid (B)) ableiten. Es handelt sich dabei um Stoffe, die vermutlich zur Gruppe der Diterpene gehören, obgleich nur Saunderolid die dafür passende Formel $C_{20}H_{28}O_4$ besitzt, während Pacholid ($C_{21}H_{30}O_4$) eine Methylgruppe mehr enthält. Es ist aber bekannt, dass in Pflanzen ausser normalen Sterinen (C_{27}) sogar vorwiegend solche mit 28 und 29 C-Atomen vorkommen [29]. Dasselbe gilt für Triterpene, wo ausser den normalen Vertretern (C_{30}) auch solche mit 31 C-Atomen [30] beobachtet werden. Es wird angenommen [31], dass die überzähligen C-Atome bei der Biosynthese nicht wie die übrigen aus Mevalonsäure [32] stammen, sondern durch nachträgliche Alkylierung eingeführt werden. Ob beim Pacholid etwas Ähnliches vorliegt, kann erst nach Abklärung der Struktur und weiteren Versuchen entschieden werden.

Obgleich ein strenger Beweis nicht vorliegt, ist es sehr wahrscheinlich, dass die genannten Lactone in der Pflanze mit einem oder mehreren der nachgewiesenen Zucker verknüpft als Glykoside vorliegen. Bei den sechs nachgewiesenen Zuckern handelt es sich um: D-Cymarose, L-Diginose, L-Oleandrose, Digitoxose (vermutlich ebenfalls D-Form) sowie einen weiteren isomeren Zucker, evtl. Boivinose, und

Glucose. Ob diese Glykoside auch noch Säuren in veresterter Form enthalten, ist zumindest sehr fraglich. Falls dies der Fall ist, müsste es sich um Veresterung im Zuckeranteil handeln. Die bei der alkalischen Verseifung der rohen Genine erhaltenen Säuren könnten auch durch Hydrolyse anderer Ester oder durch anderweitige hydrolytische Prozesse entstanden sein. In Papierchromatogrammen liessen sich nach milder saurer Hydrolyse (also bereits vor der alkalischen Verseifung) die Lactone A, B und B' bzw. C und C' nachweisen.

Es ist bemerkenswert, dass die hier beobachteten Glykoside, die wir als (teils abnorme) Diterpenglykoside betrachten, dieselben besonderen Zucker enthalten, die in höheren Pflanzen sonst nur in Cardenoliden sowie in Pregnanderivaten gefunden wurden [33].

Zur Beschaffung des Pflanzenmaterials standen uns Mittel aus den Arbeitsbeschaffungskrediten des Bundes (Bundesamt für Industrie, Gewerbe und Arbeit in Bern) zur Verfügung. Einen Beitrag an die weiteren Kosten dieser Arbeit erhielten wir vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung. Es sei auch hier für diese Hilfe bestens gedankt.

Experimenteller Teil

Die Smp. wurden auf dem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert; Fehlergrenze in benützter Ausführung bis 200° etwa ± 2°, darüber etwa ± 3°. Substanzproben zur Drehungsbestimmung und für Spektren wurden 1 Std. bei 0,01–0,03 Torr und 70–80° getrocknet, solche zur Analyse, wo nichts anderes vermerkt, 3 Std. bei 0,01 Torr und 100° über P_2O_5. «Übliche Aufarbeitung» bedeutet: Eindampfen im Vakuum, Aufnehmen in Chf (oder anderem Lösungsmittel, falls vermerkt), Waschen 1mal mit Wasser, je 2mal mit 2N HCl, Wasser, 2N Sodalösung, Wasser (bei Emulsionen anstelle von Wasser gesättigte Na_2SO_4-Lösung), Trocknen über Na_2SO_4 und Eindampfen im Vakuum bei ca. 70° Badtemperatur. Es werden die folgenden Abkürzungen benützt: AcOH = Eisessig, Ac_2O = Acetanhydrid, Ae = Diäthyläther, Alk = Äthanol, An = Aceton, Be = Benzol, Bu = *n*-Butanol, Chf = Chloroform, Cy = Cyclohexan, Dchr = Dünnschichtplatte, Dünnschichtchromatographie, Dmf = Dimethylformamid, Eg = Essigester, entw = entwickelt, Fmd = Formamid, Fr = Fraktion(en), He = Heptan, impr = imprägniert, Me = Methanol, Mek = Methyläthylketon, ML = eingedampfte Mutterlauge, Pchr = Papierchromatogramm, Papierchromatographie, Pe = Petroläther, Pn = Pentan, Pgl = Propylenglykol, Py = Pyridin, To = Toluol, W = Wasser. Bei Gemischen beziehen sich die Verhältniszahlen, wo nichts anderes vermerkt, immer auf Volumina.

1) Extraktion von *Pachypodium lealii*. – Die zwei Pflanzen (Probe a, 2,45 kg) waren in 3 l Alk eingelegt. Zur Verarbeitung wurde zunächst die orangerote Flüssigkeit abdekantiert und durch wenig Celite filtriert. Das feuchte Pflanzenmaterial wurde gemahlen, dann wie früher beschrieben [8] je 2mal mit je 2,5 l 50-proz. und 70-proz. Alk, sowie 4mal mit je 2,5 l 95-proz. Alk je ca. 1 Std. bei 60–70° extrahiert. Die letzten Auszüge gaben bei der Xanthydrol-Reaktion keine Färbung mehr. Alle Auszüge wurden vereinigt und im Vakuum bei 50° auf 1,5 l eingedampft, mit demselben Volumen Alk versetzt und 3mal mit je 1 l Pe ausgeschüttelt. Diese Auszüge wurden noch 3mal mit je 0,5 l 50-proz. Alk ausgeschüttelt und lieferten nach Trocknen und Eindampfen 5,823 g Pe-Extr. a (Liebermann-Burchard-Reaktion [34] violett → blau → dunkelgrün).

Die vereinigten alkoholisch-wässerigen Phasen wurden im Vakuum auf 800 ml eingeengt, 5mal mit je 1 l Chf und 5mal mit Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Diese Auszüge wurden im Gegenstrom 2mal mit je 150 ml W, einmal mit 150 ml 2N HCl, einmal mit 100 ml Wasser, einmal mit 150 ml kalter 2N Na_2CO_3-Lösung und nochmals mit W gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum eingedampft. Ausbeuten vgl. Tab. 1.

Die HCl-Auszüge wurden zur Prüfung auf Alkaloide mit Na_2CO_3 alkalisiert und 3mal mit Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Trocknen und Eindampfen gab nur 61 mg Rückstand, der mit Alkaloidreagentien keine deutlichen Reaktionen gab (verworfen).

Die Sodaauszüge und die folgenden Waschwasser wurden mit HCl angesäuert und 3mal mit Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Die mit halbgesättigter Na_2SO_4-Lösung gewaschenen und über Na_2SO_4 getrockneten Auszüge gaben 1,339 g Säuren a.

2) Extraktion von *Pachypodium saundersii*. – Die 2,25 kg getrocknete Wurzeln (Probe b) wurden gepulvert in 6 l 50-proz. Alk eingetragen und weiter wie bei Probe a beschrieben extrahiert. Es resultierten die in Tab. 1 genannten Ausbeuten.

3) Trennung des Chf-Extr., aus *Pachypodium lealii* (Probe a). – 3.1) Eine *Vorprobe* (2 g) wurde an 100 g SiO_2 chromatographiert. Da keine gute Trennung resultierte, wurde auf solche Trennungen verzichtet.

3.2) *Milde saure Hydrolyse* (*Vorversuch*). 1,9 g Chf-Extr. (wiedergewonnen aus obiger Chromatographie) wurden nach früherer Vorschrift [12] mild hydrolysiert. Die Aufarbeitung lieferte 1,039 g neutrale «Genine» (mit Chf-Ae-(1:3) ausgeschüttelt) sowie noch 0,135 g neutrale «Genine» (mit reinem Chf ausgeschüttelt). Weiter wurden 81 mg rohe Säuren (mit Chf ausgeschüttelt, nicht untersucht) sowie 463 mg rohes Zuckergemisch (siehe unten) erhalten. Die vereinigten Genine (1,17 g) wurden zuerst an 50 g SiO_2 chromatographiert, wobei aber keine gute Trennung erfolgte. Das wiedergewonnene Material diente zur alkalischen Verseifung.

3.3) *Alkalische Verseifung der rohen Genine aus Vorprobe.* 984 mg rohes Geningemisch wurden mit 20 ml 5-proz. KOH in Me $4^1/_2$ Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zusatz von 20 ml W wurde im Vakuum vom Me befreit und mit Chf (4 × 100 ml) ausgeschüttelt. Waschen, Trocknen und Eindampfen gab 130 mg Neutralteile.

Die alkalische wässerige Phase wurde mit H_3PO_4 bis zur kongosauren Reaktion versetzt und 4mal mit je 100 ml Chf ausgeschüttelt. Destillation der verbliebenen wässerigen Phase im Vakuum gab ein farbloses Destillat, das praktisch keine flüchtige Säure enthielt (verworfen). Die Chf-Auszüge gaben nach Waschen, Trocknen und Eindampfen 534 mg braunen, harzigen Rückstand.

3.4) *Abtrennung der Lactone aus Vorprobe.* Die 534 mg Gemisch wurden in 100 ml Chf gelöst und 3mal mit je 25 ml 10-proz. $KHCO_3$-Lösung, 3mal mit je 25 ml 2 N Na_2CO_3-Lösung und 2mal mit je 25 ml W ausgeschüttelt. Trocknen und Eindampfen gab 230 mg Lactone. Die $KHCO_3$-Auszüge lieferten nach Ansäuern und Ausschütteln mit Chf 169 mg Säuren; aus den Na_2CO_3-Auszügen wurden analog 31 mg erhalten.

3.5) *Trennung des Chf-Extr. aus* Pachypodium lealii (*Probe a*). *Hauptversuch.* Die 24,6 g wurden wie oben mild hydrolysiert und lieferten 9,3 g rohe Genine, 0,4 g Säuren und 4,29 g rohen Zucker. Die rohen Genine lieferten nach alkalischer Verseifung 2,631 g Neutralteile, 2,118 g Lactone und 1,584 g rohe Säuren.

4) Trennung des Chf-Extrakts aus *Pachypodium saundersii* (Probe b). – 102,15 g wurden wie oben mild hydrolysiert und lieferten 57,6 g rohe Genine. Die Genine gaben nach alkalischer Verseifung 12,74 g Neutralteile, 18,426 g Lactone und 5,642 g Säuren.

5) Trennung der Lactone aus *Pachypodium lealii* (Probe a). – Da Adsorptionschromatographie an SiO_2 oder Al_2O_3 in Vorproben nur eine ungenügende Trennung gab, wurde die Hauptmenge (1,3 g) durch Verteilungschromatographie getrennt. Dazu diente eine Säule Nr. 2 [27], gefüllt mit 200 ml Pgl an 500 g gereinigter Cellulose in Be-Cy-(3:2). Alle $2^1/_2$ Std. wurde eine Fraktion zu 95 ml aufgefangen. Die eingedampften Fr wurden jeweils in Chf aufgenommen und zur Entfernung des Pgl mit W gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Resultat ist aus Tab. 7 ersichtlich.

Tabelle 7. *Verteilungschromatographie von 1,3 g Lactongemisch aus Probe a*

	Eindampfrückstand		
Fraktionsnummer	Menge in mg	Flecke im Pchr	Weitere Verarbeitung
1– 60	193		
61– 78	534	A	gereinigt an SiO_2 usw.
79– 84	13	–	
85–103	352	B	gereinigt an SiO_2 usw.
104–106	2	–	
107–115	14	C	
116–123	2	–	
124–140	13	C′	

Die Fr 61–78 (534 mg) wurden zur Reinigung an 16 g SiO_2 chromatographiert. Die Fr 4–14 (eluiert mit Be-Chf von 10 bis 50% Chf-Gehalt) lieferten 382 mg Lacton A. Aus An-Ae 229 mg farblose Stäbchen, Smp. 174–175°.

Die Fr 85–103 (352 mg) wurden analog an 11 g SiO_2 chromatographiert. Die Fr 5–16 (eluiert mit Be-Chf von 20–50% Chf-Gehalt) gaben 305 mg gereinigtes Material. Aus An-Ae 164 mg krist. Lacton B in farblosen Blättchen, Smp. 164–166°.

Die Lactone C und C′ waren nur in kleiner Menge anwesend und wurden nicht weiter untersucht.

6) Trennung der Lactone aus *Pachypodium saundersii* (Probe b). – Die 18,426 g Lactongemisch wurden nach grober Vorreinigung an SiO_2 (verblieben 18,088 g) in 3 Portionen an einer Säule Nr. 4 mit 1,8 kg Kieselgel (Merck AG, Darmstadt, für Chromatographie, Korngrösse 0,05–0,20 mm) im System Eg–Cy-(70:30) nach Duncan [21] getrennt, wobei dieselbe Säule für alle 3 Portionen verwendet werden konnte. Je 300 ml pro Fr, Resultat vgl. Tab. 8.

Tabelle 8. *Chromatographie von 18,088 g Lactongemisch aus Probe b in 3 Portionen*

1. Portion (6,154 g) Fr 7–15 der Vorchromatographie			2. Portion (6,121 g) Fr 16–24 der Vorchromatographie			3. Portion (5,813 g) Fr 25–35 der Vorchromatographie		
Frakt. Nr.	Eindampfrückstand mg	Flecke	Frakt. Nr.	Eindampfrückstand mg	Flecke	Frakt. Nr.	Eindampfrückstand mg	Flecke
1–18	151	–	1–18	151	–	1–21	220	–
19–20	2897	A	19–22	1425	A	22–24	634	A
21	387	A, (B)	23	71	A, (B)	25	124	A, B
22–26	2238	B	24–30	2889	B	26–28	1753	B
27–30	395	B′	31–33	133	B, B′	29–30	493	B, D
31–32	22	B′, C′	34–40	834	B′	31–48	1368	B, C′, D
33–35	25	C′	41–47	216	B′, C′			
36–37	10	–						
	6125			5719			4592	

Kristallisation wie oben gab insgesamt 3411 mg (= 68,8%) krist. Lacton A, 4897 mg (= 71,2%) krist. Lacton B und 704 mg (= 57%) krist. Lacton B′.

7) Beschreibung der drei kristallisierten Lactone und ihrer Derivate. – 7.1) *Pacholid* (*Lacton A*). Aus An-Ae farblose Stäbchen, Smp. 174–175°, $[\alpha]_D^{25} = -84{,}2° \pm 2°$ ($c = 0{,}97$ in Chf). Gelegentlich (besonders bei weniger reinem Material) wurde auch ein Doppel-Smp. 141–144°/172–173° beobachtet. UV.-, IR.- (Fig. 10), Massen-Spektrum (Fig. 16) und Rotationsdispersion (Fig. 22) vgl. Theoret. Teil. Trocknung zur Analyse gab 0,56% Gewichtsverlust.

$C_{21}H_{30}O_4$ (346,45) Ber. C 72,80 H 8,74 O 18,46% Gef. C 72,73 H 8,88 O 18,61%

7.2) *O-Acetylpacholid* (*Ac-A*). 20 mg Pacholid wurden in 0,5 ml abs. Py und 0,4 ml Ac_2O 24 Std. bei 35° stehengelassen. Aufarbeitung mit Chf-Ae-(1:3) gab 19 mg neutrales Rohprodukt. Aus Ae-Pn viereckige durchsichtige Plättchen, Smp. 134–137°, $[\alpha]_D^{25} = -78{,}3° \pm 4°$ ($c = 0{,}56$ in Chf). IR.- (Fig. 11), Massen- (Fig. 17) und Protonenresonanz-Spektrum (Fig. 23) vgl. Theoret. Teil.

$C_{23}H_{32}O_5$ (388,49) Ber. C 71,10 H 8,30% Gef. C 71,22 H 8,45%

7.3) *Oximierungsversuch.* 10 mg Pacholid wurden mit 10 mg NH_2OH,HCl + 26 mg $NaOAc,3H_2O$ in 1 ml Alk 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung mit Chf gab 10 mg Rohprodukt. Aus An-Ae 9 mg Kristalle, Smp. 174–175°. Nach Mischprobe und Pchr bestanden sie aus unverändertem Pacholid. In einem zweiten Versuch wurden 10 mg Pacholid mit 40 mg NH_2OH,HCl + 80 mg $NaOAc,3H_2O$ in 1 ml abs. Alk 8 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Resultat war gleich.

7.4) *Beständigkeit gegen KOH.* 2 mg Pacholid wurden mit 0,5 ml 1N KOH in Me 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Die übliche Aufarbeitung gab ca. 2 mg Rohprodukt, das im Pchr nur den A-Fleck zeigte.

7.5) *Einwirkung von CrO_3.* 10 mg Pacholid in 0,2 ml AcOH wurden portionsweise mit total 2 ml 0,2-proz. CrO_3-Eisessiglösung (= 4 mg CrO_3) versetzt. Nach 4-stdg. Stehen bei 20° war noch CrO_3 nachweisbar. Nach Zusatz von 1 ml Me blieb die Mischung noch 4 Std. stehen. Die Aufarbeitung mit Chf gab 7,5 mg neutrales Rohprodukt und 1 mg Säure. Das Neutralprodukt blieb amorph und zeigte im Pchr ca. 3 Flecke. Im UV. (in Alk) zeigte es eine starke Bande bei 243 mμ ($\log \varepsilon$ = 3,74), ber. auf $C_{21}H_{26}O_5$ (358,5), ausserdem lag ein Maximum < 197 mμ ($\log \varepsilon$ = 3,74 bei 197 mμ). Es dürfte sich daher vorwiegend um ein α,β-ungesättigtes Keton handeln. Das Produkt wurde nicht weiter untersucht.

7.6) *Dihydro-O-acetylpacholid* (*Dihydro-Ac-A*). 7,776 mg O-Acetylpacholid (45 Min. bei 0,03 Torr und 70° getrocknet) wurden in 2 ml AcOH mit dem vorhydrierten Pt aus 20 mg PtO_2,H_2O hydriert. Die rasche Gasaufnahme (0,5 ml H_2 bei 22° und 731 Torr entspr. DZ = 1,05) war nach 2 Min. beendet. Nach 15 Min. wurde aufgearbeitet (mit Chf). Das neutrale Rohprodukt (6,2 mg) gab aus An-Ae-Pn 5 mg farblose durchsichtige Plättchen, Smp. 138–141°.

7.7) *Tetrahydro-O-acetylpacholid* (*Tetrahydro-Ac-A*). 17,682 mg O-Acetylpacholid wurden mit dem Pt aus 40 mg PtO_2,H_2O in 2 ml AcOH wie oben, aber 16 Std. bei 22°, hydriert. Die Gasaufnahme (reduziert auf 0° und 760 Torr) betrug 2,36 ml entspr. DZ = 2,31. Das Rohprodukt gab aus An-Ae-Pn 6 mg farblose Kristalle, Smp. 197–200°.

7.8) *Dihydro-O-acetylpacholid* (*Dihydro-Ac-A*) *aus Tetrahydro-O-acetylpacholid.* 6 mg Tetrahydro-O-acetylpacholid wurden in 0,4 ml AcOH gelöst, mit 4 ml 0,4-proz. CrO_3-Eisessiglösung (= 16 mg CrO_3) versetzt und 4 Std. bei 20° stehengelassen. Die übliche Aufarbeitung gab 6 mg neutrales Rohprodukt. Aus An-Ae-Pn 3,4 mg farblose Plättchen, Smp. 137–140°. Die Mischprobe mit obigem Präparat schmolz gleich.

7.9) *Saunderolid* (*Lacton B*). Es wurde im Molekularkolben bei 0,03 Torr und 170–180° sublimiert. Aus An-Ae farblose durchsichtige Plättchen, Smp. 164–166°, $[\alpha]_D^{27} = -67,5° \pm 2°$ (c = 1,2 in An). UV.-, IR.- (Fig. 12), Massen-Spektrum (Fig. 18) und Rotationsdispersion (Fig. 22) vgl. Theoret. Teil. Trocknung zur Analyse gab 0,41% Gewichtsverlust.

$C_{20}H_{28}O_4$ (332,42) Ber. C 72,26 H 8,49 O 19,25% Gef. C 72,29 H 8,61 O 19,17%

7.10) *O-Acetylsaunderolid* (*Ac-B*). 20 mg Saunderolid wurden wie oben acetyliert. Das Rohprodukt (17 mg) gab aus Ae-Pn farblose durchsichtige Plättchen, Smp. 197–200°, $[\alpha]_D^{25} = -70,0° \pm 2°$ (c = 1,1 in Chf). UV.-, IR.- (Fig. 13), Massen-Spektrum (Fig. 19) und Protonenresonanzspektrum (Fig. 24) vgl. Theoret. Teil.

$C_{22}H_{30}O_5$ (374,46) Ber. C 70,56 H 8,08% Gef. C 70,56 H 8,20%

7.11) *Saunderolidoxim.* 10 mg Saunderolid wurden mit 40 mg NH_2OH,HCl und 80 mg $NaOAc,3H_2O$ in 1 ml abs. Alk 8 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung mit Essigester gab 10 mg Rohprodukt. Aus An-Pn 9 mg farblose Körner, Smp. 135–139°. Das Präparat zeigte im Pchr (System Be/Pgl, 4 Std.) eine viel kürzere Laufstrecke als Saunderolid.

$C_{20}H_{29}O_4N$ (347,44) Ber. N 4,03% Gef. N 3,70%

7.12) *Prüfung auf Beständigkeit gegen KOH.* 2 mg Saunderolid wurden mit 0,5 ml 1N KOH in Me 6 Std. unter Rückfluss gekocht. Die Aufarbeitung gab ca. 2 mg neutrales Rohprodukt, das im Pchr die Flecke B und C zeigte.

7.13) *Tetrahydro-O-acetylsaunderolid* (*Tetrahydro-Ac-B*). 21,079 mg O-Acetylsaunderolid wurden mit dem Pt aus 40 mg PtO_2,H_2O in 2 ml AcOH bei 20° hydriert. Nach 2 Std. waren 2,45 ml H_2 (korr. für 0° und 760 Torr) entspr. DZ = 1,94 aufgenommen. Nach weiteren 4 Std. wurde kein Gas mehr verbraucht. Die Aufarbeitung gab 17 mg Rohprodukt, aus Ae-Pn 14 mg farblose Körner, Smp. 123–126°.

7.14) *Dehydro-tetrahydro-O-acetylsaunderolid.* Die 14 mg krist. Tetrahydro-O-acetylsaunderolid wurden wie bei 7.8) beschrieben mit CrO_3 dehydriert. Das neutrale Rohprodukt (13 mg) gab aus An-Ae-Pn 10,5 mg farblose kleine Körner, Smp. 158–161°.

7.15) *Dehydrosaunderolid* (*Lacton B'*). Es wurde im Molekularkolben bei 0,01 Torr und 175–180° sublimiert. Aus An-Ae durchsichtige, leicht gelbliche Nadeln, Smp. 126–128°, $[\alpha]_D^{27} = -109,1° \pm 2°$ (c = 1,14 in Chf). UV.-, IR.- (Fig. 14) und Massen-Spektrum (Fig. 20) vgl. theoret. Teil. Trocknung zur Analyse gab 2,18% Gewichtsverlust.

$C_{20}H_{26}O_4$ (330,41) Ber. C 72,70 H 7,93% Gef. C 72,51 H 8,06%

7.16) *O-Acetyldehydrosaunderolid* (*Ac-B'*). 20 mg Dehydrosaunderolid wurden wie oben acetyliert. Das Rohprodukt (20 mg) wurde im Molekularkolben bei 0,01 Torr und 150–165° sublimiert und gab aus An-Ae-Pn durchsichtige, blass gelbliche Prismen, Smp. 156–158°, $[\alpha]_D^{27} = -112{,}7° \pm 2°$ ($c = 1{,}17$ in Chf). UV.-, IR.- (Fig. 15), Massen-Spektrum (Fig. 21) und Protonenresonanzspektrum (Fig. 25) vgl. Theoret. Teil. Trocknung zur Analyse gab 1,39% Gewichtsverlust.

$C_{22}H_{28}O_5$ (372,44) Ber. C 70,94 H 7,58% Gef. C 70,88 H 7,66%

7.17) *Dehydrosaunderolidoxim.* 10 mg Dehydrosaunderolid wurden mit 40 mg NH_2OH,HCl und 80 mg $NaOAc,3H_2O$ in 1 ml abs. Alk 8 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Rohprodukt (nur 2 mg!) kristallisierte nicht. Es gab im Pchr (System Be/Pgl, 4 Std.) nur einen Fleck mit viel kürzerer Laufstrecke als Dehydrosaunderolid. Dasselbe Produkt (auch nur 2 mg) wurde bereits nach 1-stdg. Kochen erhalten.

7.18) *Hexahydro-O-acetyldehydrosaunderolid* (*Hexahydro-Ac-B'*). 8,048 mg O-Acetylsaunderolid (Ac-B') wurden mit dem Pt aus 20 mg PtO_2,H_2O in 2 ml AcOH bei 20° hydriert. Nach 2 Std. waren 1,7 ml Gas (korr. für 0° und 760 Torr) aufgenommen, entspr. DZ = 3,5. Die Hydrierung wurde 16 Std. fortgesetzt, wobei jedoch praktisch keine Gasaufnahme mehr eintrat. Die Aufarbeitung gab 6,5 mg amorphes Rohprodukt, das sich auch nach Chromatographie nicht kristallisieren liess.

7.19) *Dehydro-tetrahydro-O-acetylsaunderolid aus Hexahydro-O-acetyldehydrosaunderolid.* Die 6,5 mg amorphes Hexahydro-O-acetyldehydrosaunderolid (Hexahydro-Ac-B') wurden mit überschüssigem CrO_3 in AcOH wie bei 7.8) beschrieben dehydriert. Das neutrale Rohprodukt (6,5 mg) gab aus An-Pn 5 mg farblose Kristalle, Smp. 158–161°. Nach Mischprobe und Pchr identisch mit dem aus Lacton B erhaltenen Material (7.14).

8) Selendehydrierungen. – 8.1) *Reduktion von Pacholid* (*Lacton A*) *mit* $LiAlH_4$. 330 mg $LiAlH_4$ (5 Mol-äquiv.) in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran wurden zum Sieden erhitzt, dann langsam 600 mg Pacholid (Lacton A) in 15 ml Tetrahydrofuran zulaufen gelassen und 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde mit wenig Essigester versetzt, im Vakuum eingedampft mit verd. HCl bis zur eben kongosauren Reaktion versetzt und mit Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Es wurde mit verd. HCl, W und Sodalösung gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (559 mg) diente zur Selendehydrierung. Er zeigte im IR. nur noch eine sehr schwache Ketobande im Gegensatz zur sehr starken Hydroxylbande.

8.2) *Selendehydrierung des Reduktionsproduktes aus Pacholid.* 559 mg rohes Reduktionsprodukt aus Pacholid wurden mit 1120 mg gepulvertem Selen vermischt, in zwei Bombenrohren im Vakuum eingeschmolzen und im Stahlrohrdruckmantel 24 Std. auf 310° erhitzt. Nach Erkalten wurde geöffnet, die leicht flüchtigen Stoffe bei 40–50° Badtemperatur und 12 Torr entfernt und bei –80° aufgefangen. Der Rückstand wurde gut zerrieben und 3mal mit Pn extrahiert. Die eingedampften Auszüge (278 mg gelbliches Öl) wurden in Pn aufgenommen, 3mal mit 2N Sodalösung, 4mal mit Claisen'scher Lauge[32]) und 2mal mit W gewaschen. Die Aufarbeitung gab 168 mg Neutralteile, 7 mg Sodalösliches und 38 mg rohe Phenole (aus Claisen-Lauge). Die zwei letzteren Teile wurden nicht untersucht.

8.3) *Trennung der neutralen Selendehydrierungsprodukte aus Pacholid.* Die 168 mg Neutralteile wurden bei 0,01 Torr bei 120° Badtemperatur destilliert, wobei 155 mg Destillat resultierten. Dieses zeigte im Pchr[33]) und Dchr[34]) 4 Flecke (M, N, O, P). Es wurde zur Vortrennung an 8 g Al_2O_3 (Woelm, basisch, Akt. 1) chromatographiert. Die Fr 1–20 (eluiert mit Pn und Pn-Be-Gemischen) gaben 60 mg Kohlenwasserstoffgemisch, das zur Trennung an SiO_2 verwendet wurde. Mit Chf liessen sich noch 61 mg stärker polares Material eluieren, das nicht weiter untersucht wurde.

Die 60 mg Kohlenwasserstoffgemisch wurden an 60 g SiO_2 (Merck AG, Korngrösse 0,05–0,20 mm, für Chromatographie) nach Duncan [21] chromatographiert, vgl. Tab. 9 (5 ml pro Fr je 30 Min.).

---

[32]) 35 g KOH, 25 ml W mit Me auf 100 ml verdünnt.

[33]) Imprägnierung des Papiers (Whatman Nr. 1) mit Chf-Olivenöl-(9:1) [35]. Mobile Phase Me-W(9:1). Laufzeit 22–24 Std. Die Flecke wurden durch Photokopie im UV.-Licht (Monochromator [36]) sichtbar gemacht.

[34]) Kiesel G mit 1–2% $ZnSiO_4$ als Adsorbens und Cy als aufsteigende Phase. Die Substanzflecke wurden durch Fluoreszenz im UV.-Licht (Schwarzfilter) sichtbar gemacht, ferner durch Besprühen mit 2% Trinitrobenzol in Alk (Orange- oder Rotfärbung).

Tabelle 9. *Chromatographie an SiO_2 von 60 mg Kohlenwasserstoffgemisch aus Selendehydrierung von Pacholid*

Fraktions Nr.	Eindampfrückstand: Menge in mg	Aussehen	Aromatischer [37] Charakter nach UV.	Flecke im Pchr
1– 9	12	–	–	
10–12	6,5	farbloses Öl	nicht aromatisch	M
13–17	4,5	farbloses Öl	–	
18–19	6	farbloses Öl	Benzolderivat	N
20–21	4,5	farbloses Öl	–	
22–24	5,5	farbloses Öl	Naphtalinderivat	O
25–36	4,5	farbloses Öl	–	
37–46	16	gelblich, kristallin	Phenanthrenderivat	P
47–50	1,5			
	61,0			

Die 16 mg der Fr 37–46 wurden bei 0,02 Torr und 100–110° Badtemperatur sublimiert. Umkristallisieren aus Pn bei −80° gab 4 mg farblose Nadeln, Smp. 51–55°. Nach Mischprobe, Pchr und UV.-Absorptionsspektrum identisch mit 2-Methylphenanthren [38].

8.4) *Reduktion von Saunderolid (Lacton B) mit $LiAlH_4$.* 580 mg Saunderolid wurden wie bei Pacholid beschrieben reduziert und gaben 544 mg reduziertes Material, das im IR. nur noch eine ganz schwache Ketobande zeigte.

8.5) *Selendehydrierung des Reduktionsproduktes von Saunderolid.* Die 544 mg reduziertes Material wurden wie oben mit Se dehydriert. Das pentanlösliche Rohprodukt (389 mg) lieferte nach Waschen mit CLAISEN-Lauge 275 mg Neutralteile als gelbliche vaselinartige Masse. Destillation bei 0,01 Torr bis 120° Badtemperatur lieferte 228 mg Destillat (hellgelbes Öl).

8.6) *Trennung der neutralen Selendehydrierungsprodukte aus Saunderolid.* Die 228 mg Destillat wurden an 10 g Al_2O_3 vorgetrennt und lieferten 118 mg Kohlenwasserstoffgemisch sowie 50 mg stärker polares Material. Die Kohlenwasserstoffe wurden wieder an 100 g SiO_2 nach DUNCAN getrennt, vgl. Tab. 10 (10 ml pro Fr je 30 Min.).

Tabelle 10. *Chromatographie an SiO_2 der 118 mg Kohlenwasserstoffgemisch aus Selendehydrierung von Saunderolid*

Fraktions Nr.	Eindampfrückstand: Menge in mg	Aussehen	Aromatischer Charakter nach UV. [37]	Flecke im Pchr
1– 9	12	–	–	
10–12	12	farbloses Öl	nicht aromatisch	Q
13–16	5	farbloses Öl	–	
17–20	13	farbloses Öl	Benzolderivat	R
21–22	5,5	farbloses Öl	–	
23–25	7	farbloses Öl	Naphtalinderivat	S
26–34	9	farbloses Öl	–	
35–40	21	gelblich, kristallin	Phenanthrenderivat	T
41–43	10	gelbliches Harz	vermutlich auch Phenanthrenderivat	T′
44–47	4,5	gelbliches Harz	–	
	99			

Die 21 mg von Fr 35–40 wurden bei 0,02 Torr und 100–110° Badtemperatur sublimiert. Umkristallisation aus Pn bei –80° gab 3,5 mg farblose Nadeln, Smp. 53–56°. Die Mischprobe mit 2-Isopropylphenanthren [39] [40][35]) schmolz gleich und die Laufstrecken im Pchr waren gleich.

9) Präparative Vortrennung der Zucker an Kohle [20]. – 100 g gepulverte Aktivkohle (RIEDEL) und 100 g Kieselgur (Celite 535) wurden gemischt, mit 1250 ml dest. Wasser ausgekocht, dann nacheinander mit 125 ml 0,2 N Citratpuffer (pH = 7), 1250 ml W, 750 ml Me und 2500 ml W gewaschen, nochmals mit W ausgekocht und die in W suspendierte Masse in ein Chromatographierohr (40 cm lang, ∅ 32 mm) eingefüllt. 4,29 g Zuckergemisch aus der Hydrolyse des Chf-Extr. (24,6 g) von *Pachypodium lealii* (Probe a) wurden in 25 ml W gelöst, auf die Säule gebracht und mit W und W-Alk-Gemischen nachgewaschen. Die Eluate reagierten meistens sauer (pH = 3). Sie wurden vor dem Eindampfen mit $BaCO_3$ heiss neutralisiert, der Eindampfrückstand in Me-An-(1:1) aufgenommen, filtriert und das Filtrat eingedampft. Resultat vgl. Tab. 11.

Tabelle 11. *Chromatographie von 4,29 g Zuckergemisch an Kohle*

Fraktions Nr.	Eluiermittel 250 ml pro Fr	Menge in mg	Flecke im Pchr (Fig. 6 und 7)
1– 6	W	820	kein Zucker
7– 8	W-Alk-(99:1)	40	Glucose
9–10	W-Alk-(98:2)	32	kein Zucker
11–15	W-Alk-(95:5)	444	Zucker K, Boivinose[12]), Digitoxose
16–17	W-Alk-(90:10)	172	K, Boivinose[12]), Digitoxose, Diginose, Oleandrose, Cymarose
18–19	W-Alk-(90:10)	360	Digitoxose, Diginose, Oleandrose, Cymarose
20–25	W-Alk-(80:20)	720	Oleandrose, Cymarose, Zucker L
26–27	W-Alk-(60:40)	168	Oleandrose, Cymarose, Zucker L
28–29	Alk	200	Cymarose, Zucker L
30–32	Chf	364	
		3320	

Versuche zur Isolierung einheitlicher Zucker mussten wegen Zeitmangel unterbleiben.

10) Trennung der Neutralstoffe (Methylglykoside). – Die 2,631 g Neutralstoffe nach alkalischer Verseifung der rohen Genine aus *Pachypodium lealii* (Probe a) wurden zunächst an 80 g Al_2O_3 (WOELM, neutral, Akt. 2) chromatographiert. Die Fr 1–17 (1,846 g, eluiert mit Be bis Chf-Me-(95:5)) enthielten nach Pchr alle vier nachweisbaren Stoffe (E, F, G und H). Das stärker polare Material (48 mg, eluiert mit Chf-Me-(90:10) bis (50:50)) wurde nicht untersucht. Die 1,846 g Gemisch von E, F, G und H wurden an 600 g SiO_2 (SiO_2 für Chromatographie der Fa. MERCK AG, Korngrösse 0,05–0,20 mm) mit Äthylacetat als mobiler Phase (100 ml je Fr) chromatographiert (vgl. Tab. 12).

Die 12,74 g Neutralstoffgemisch aus *Pachypodium saundersii* (Probe b), das nach Pchr dieselben 4 Stoffe enthielt, wurde in 2 Portionen (6,3 bzw. 6,4 g) nacheinander an einer Säule aus 2 kg von gleichem SiO_2 chromatographiert (150 ml je Fr). Über das Resultat orientiert Tab. 12.

Die Gemische von E + G sowie F + H wurden durch nochmalige Chromatographie an derselben Säule nahezu vollständig getrennt. Insgesamt wurden in papierchromatographisch reiner Form erhalten: 3186 mg (= 25,14%) Subst. E, 655 mg (= 5,16%) Subst. F, 424 mg (= 3,34%) Subst. G und 1427 mg (= 11,25%) Subst. H.

---

[35]) Das 2-Isopropylphenanthren haben wir wie folgt bereitet (vgl. E. ISELI, spätere Notiz): 2-Acetylphenanthren wurde nach FIESER & PRICE [41] in 2-Phenanthryl-dimethyl-carbinol übergeführt und letzteres unter den Bedingungen der CLEMMENSEN-Reduktion (HCl + ZnHg) reduziert. Das Produkt zeigte Smp. 53–55°.

Tabelle 12. *Chromatographie der Neutralteile an SiO_2*

1,84 g Neutralteile aus Probe a			6,3 g Neutralteile aus Probe b			6,4 g Neutralteile aus Probe b		
Fraktions Nr.	Eindampfrückstand Menge in mg	Eindampfrückstand Flecke im Pchr	Fraktions Nr.	Eindampfrückstand Menge in mg	Eindampfrückstand Flecke im Pchr	Fraktions Nr.	Eindampfrückstand Menge in mg	Eindampfrückstand Flecke im Pchr
1–11	308	–	1–27	415	–	1–25	701	–
12–13	269	E	28–32	1656	E	26–30	1261	E
14	174	E, G	33–34	281	E, G	31–34	1088	E, G
15	32	G	35–37	174	G	35	62	G
16	19	–	38–39	36	–	36	47	G, F
17	56	F	40–41	173	F	37–38	250	F
18–19	344	F, H	42–47	2198	F, H	39–45	2228	F, H
20–26	250	H	48–60	380	H	46–58	512	H
	1452			5313			6149	

11) Beschreibung und Untersuchung der isolierten Neutralstoffe und ihrer Derivate. – Zur milden sauren Hydrolyse wurden jeweils Proben von 20 mg mit 2 ml 0,05 N wässeriger H_2SO_4 1 Std. auf 60° erwärmt, heiss mit $BaCO_3$ neutralisiert, filtriert und eingedampft. Ausbeute an rohen Zuckern jeweils ca. 8–10 mg.

11.1) *Substanz E* (*Gemisch von β-Methyl-L-oleandropyranosid und β-Methyl-D-cymaropyranosid*). Destillation bei 0,02 Torr und 20–50° Badtemperatur gab ein farbloses Öl, $[\alpha]_D^{21} = +6{,}3° \pm 1°$ ($c = 2{,}1$ in Chf). Hydrolyse von 20 mg gab 10 mg rohen Zucker. Destillation im Molekularkolben bei 0,03 Torr bis 120° Badtemperatur lieferte 9 mg blassgelbliches Destillat, $[\alpha]_D^{25} = +21{,}8° \pm 3°$ ($c = 0{,}85$ in An). Im Pchr zwei Flecke mit Laufstrecken wie Cymarose und Oleandrose.

11.2) *4-O-(3′,5′-Dinitrobenzoyl)-β-methyl-L-oleandropyranosid aus E.* 100 mg Subst. E wurden in 1 ml abs. Py gelöst, langsam in eine Lösung von 300 mg 3,5-Dinitrobenzoylchlorid eingetragen [42] [43] und 2 Tage bei 35° stehengelassen[36]). Dann wurde mit viel abs. Ae verdünnt, filtriert, das Filtrat mit Sodalösung und W gewaschen, getrocknet und eingedampft. Das Rohprodukt (158,5 mg) wurde an 8 g Al_2O_3 (Woelm, neutral, Akt. 2) chromatographiert. Die mit Pn eluierten Fr 1–5 (146 mg) gaben aus Me 70 mg Kristalle, Smp. 114–118°. Umkristallisieren aus An-Pn gab 25 mg durchsichtige farblose Nadeln, Smp. 121–123°.

$C_{15}H_{18}O_9N_2$ (370,31) Ber. C 48,65 H 4,90 N 7,57% Gef. C 49,07 H 4,99 N 7,80%

11.3) *Phenylurethan des β-Methyl-L-oleandropyranosids.* 60 mg Subst. E wurden in 0,6 ml abs. Py und 80 mg Phenylisocyanat unter Feuchtigkeitsausschluss 2 Std. auf 40° erwärmt [44]. Dann wurde mit 0,2 ml Me versetzt, 15 Min. stehengelassen und im Vakuum eingedampft. Der Rückstand wurde in Be gelöst und der krist. Diphenylharnstoff abfiltriert. Eindampfen der Be-Lösung gab 88 mg Rohprodukt, das an 5 g Al_2O_3 (Akt. 2) chromatographiert wurde. Die mit Pn eluierten Fr 1–5 (85 mg) gaben aus Be-Pn 28 mg farblose durchsichtige Nadeln, Smp. 142–145°.

11.4) *Reines β-Methyl-L-oleandrosid.* – a) *Aus dem 3′5′-Dinitrobenzoat.* 36 mg 4-O-(3′5′-Dinitrobenzoyl)-β-methyl-L-oleandropyranosid vom Smp. 121–123° wurden mit 10 ml 1-proz. KOH in Me 2 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Zusatz von W wurde das Me im Vakuum entfernt und der Rückstand mit Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Der Rückstand (8 mg) gab nach milder saurer Hydrolyse im Pchr nur einen Fleck entspr. Oleandrose.

b) *Aus dem Phenylurethan.* 152 mg Phenylurethan des β-Methyl-L-oleandropyranosids vom Smp. 142–145° wurden mit 10 ml 5-proz. KOH in Me 40 Std. unter Rückfluss gekocht. Dann wurde mit 2 ml W versetzt, das Me im Vakuum entfernt, die wässerige Lösung mit CO_2 gesättigt und wiederholt mit Chf-Alk-(2:1) ausgeschüttelt. Trocknen und Eindampfen gab 54 mg farblosen Rückstand. Destillation bei 0,02 Torr und 20–50° lieferte ein farbloses Öl, $[\alpha]_D^{25} = +95{,}3° \pm 2°$

[36]) Nach 2 Std. bei 20° ist die Umsetzung sehr unvollständig, die Aufarbeitung gab keine Kristalle.

($c = 1{,}3$ in Chf). 40 mg davon wurden mild hydrolysiert und gaben 26 mg rohen Zuckersirup. Destillation im Molekularkolben bei 0,03 Torr und 120° Badtemperatur gab 21 mg Destillat, $[\alpha]_D^{25} = +20{,}6° \pm 1°$ ($c = 1{,}7$ in An).

11.5) *Subst. F* (= *α-Methyl-L-diginopyranosid*). Destillation bei 0,02 Torr und 20–50° Badtemperatur gab ein farbloses Öl, $[\alpha]_D^{21} = -128{,}9° \pm 2°$ ($c = 1{,}4$ in Chf). Hydrolyse von 20 mg gab 8 mg rohen Zucker. Nach Destillation bei 0,03 Torr und 120° 5 mg blass gelblicher Sirup, $[\alpha]_D^{24} = -69{,}6° \pm 6°$ ($c = 0{,}26$ in W). Im Pchr gab er nur einen Fleck mit Laufstrecke wie Diginose. Das 3,5-Dinitrobenzoat sowie das Phenylurethan von F blieben amorph.

11.6) *Subst. G* (= *α-Methyl-L-oleandropyranosid*). Destillation bei 0,02 Torr und 30° Badtemperatur und anschliessende Kristallisation aus Pn gab farblose, durchsichtige Stäbchen, Smp. 80,5–82°, $[\alpha]_D^{21} = -98{,}9° \pm 2°$ ($c = 1{,}25$ in Chf). Das IR.-Spektrum (Nr. 3619; 0,06 M in CS_2, $d = 0{,}2$ mm) zeigte u.a. Banden bei 3,38; 3,44; 3,49; 3,53 (Methoxyl); 7,27 und 7,35 μ.

$C_8H_{16}O_4$	Ber.	C 54,53	H 9,15	$-OCH_3$ (zwei)	35,22%
(176,21)	Gef.	,, 54,58	,, 9,14	,,	34,94%

20 mg wurden mild hydrolysiert und gaben 9,3 mg rohen Zucker. Nach Destillation bei 0,03 Torr und 120° Badtemperatur 7,3 mg farbloser Sirup, $[\alpha]_D^{25} = +9{,}3° \pm 4°$ ($c = 0{,}42$ in W).

11.7) *Subst. H* (= *Gemisch von α-Methyl-D-cymaropyranosid und β-Methyl-L-diginopyranosid*). Destillation bei 0,02 Torr und 30° Badtemperatur gab ein farbloses Öl, $[\alpha]_D^{21} = +130{,}7° \pm 1°$ ($c = 2{,}0$ in Chf). 20 mg wurden mild hydrolysiert und gaben 9,5 mg rohes Zuckergemisch. Nach Destillation bei 0,02 Torr und 120° 8,5 mg blass gelblicher Sirup, $[\alpha]_D^{25} = -17{,}2° \pm 3°$ ($c = 0{,}8$ in An). Im Pchr waren zwei Flecke sichtbar mit Laufstrecken wie Diginose und Cymarose. Das aus H bereitete 3,5-Dinitrobenzoat sowie das Phenylurethan gaben keine Kristalle.

Die Mikroanalysen wurden von Herrn E. THOMMEN im Mikrolabor unseres Instituts ausgeführt.

ZUSAMMENFASSUNG

Aus den succulenten Teilen von *Pachypodium lealii* WELWITSCH liessen sich zwei krist. Hydroxyketolactone Pacholid (Lacton A, $C_{21}H_{30}O_4$) und Saunderolid (Lacton B, $C_{20}H_{28}O_4$) isolieren. Sie liegen in der Pflanze als Glykoside von 2-Desoxyzuckern vor, die sich durch milde saure Hydrolyse spalten lassen. Daneben wurden kleine Mengen von zwei weiteren Lactonen (C und C') nachgewiesen, die nicht in reiner Form isoliert wurden. Pacholid und Saunderolid wurden als Hauptprodukte auch aus *Pachypodium saundersii* N. E. BR. erhalten, in kleineren Mengen wurde aus dieser Art auch ein drittes krist. Lacton, Dehydrosaunderolid (Lacton B', $C_{20}H_{26}O_4$) gewonnen. Daneben konnte auch hier in Spuren ein weiteres Lacton (C') nachgewiesen werden, jedoch kein C.

Auf Grund der analytischen Daten, der Spektren und der weiteren Eigenschaften handelt es sich bei Pacholid und Saunderolid um Hydroxyketolactone der Diterpenreihe, die wahrscheinlich gleich oder sehr ähnlich gebaut sind, wobei Pacholid lediglich eine zusätzliche Methylgruppe enthält. Dehydrosaunderolid unterscheidet sich von Saunderolid nur durch eine zusätzliche C –C-Doppelbindung, die in Konjugation zur Ketogruppe steht.

Als Zucker wurden bei milder saurer Hydrolyse erhalten: Glucose, Zucker K, Boivinose (unsicher), Digitoxose, L-Diginose, L-Oleandrose, D-Cymarose und Zucker L. Glucose, Boivinose und Digitoxose wurden nur papierchromatographisch nachgewiesen, wobei der Nachweis der Boivinose unsicher ist. Die Zucker K und L sind nicht identifiziert; möglicherweise handelt es sich um Disaccharide.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] 261. Mitt.: A. R. Manzetti & T. Reichstein, Helv. *47*, 2320 (1964).

[2] F. Thonner, Die Blütenpflanzen Afrikas, Verlag R. Friedländer, Berlin 1908, S. 461.

[3] M. Pichon, a) Revision des Apocynacées des Mascareignes et des Séchelles. Mémoires de l'Institut Scientifique de Madagascar, Sér. B. II, 98–125 (1949). – b) Classification des Apocynacées: XXV. Mémoires du Museum National d'Histoire Naturelle, Nouvelle Série, Série B, Botanique I, 1143 (Paris 1950).

[4] J. M. Watt & Maria G. Breyer-Brandwijk, The Medicinal and Poisonous Plants of Southern and Eastern Africa, 2. Ed., E. & S. Livingstone Ltd., Edinburgh & London 1962.

[5] K. Helly, Die Wirkungsweise des Pachypodiins, eines afrikanischen Pfeilgiftes, Z. exper. Pathol. Therapie *2*, 247 (1906).

[6] Methode vgl. C. W. Shoppee & T. Reichstein, Helv. *25*, 1611 (1942).

[7] E. Abisch & T. Reichstein, Helv. *43*, 1844 (1960).

[8] a) P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. *35*, 45 (1952); b) H. Muhr, A. Hunger & T. Reichstein, Helv. *37*, 403 (1954).

[9] C. Liebermann, Ber. deutsch. chem. Ges. *18*, 1803 (1885); H. Burchard, Diss. Univ. Rostock 1889; Chem. Zbl. *21*, I, 25 (1890).

[10] Hergestellt nach B. T. Cromwell in K. Paech & M. V. Tracey, Moderne Methoden der Pflanzenanalyse, Bd. 4, p. 367ff., Springer-Verlag, Berlin 1955).

[11] R. Neher & A. Wettstein, Helv. *34*, 2278 (1951).

[12] S. Rangaswami & T. Reichstein, Helv. *32*, 939 (1949).

[13] O. Schindler & T. Reichstein, Helv. *34*, 108 (1951).

[14] M. Abdel-Akher & F. Smith, J. Amer. chem. Soc. *73*, 5859 (1951).

[15] O. Renkonen & O. Schindler, Helv. *39*, 1490 (1956); vgl. auch M. T. Krauss, H. Jäger, O. Schindler & T. Reichstein, J. Chromatogr. *3*, 63 (1960).

[16] A. P. MacLennan, H. M. Randall & D. W. Smith, Analyt. Chemistry *31*, 2020 (1959).

[17] E. Stahl, Chemiker-Ztg. *82*, 323 (1958).

[18] H. Kiliani, Ber. deutsch. chem. Ges. *63*, 2866 (1930); Ausführung nach P. R. O. Bally, K. Mohr & T. Reichstein, Helv. *34*, 1740 (1951).

[19] S. M. Partridge, Nature *164*, 443 (1949).

[20] R. L. Whistler & D. F. Durso, J. Amer. chem. Soc. *72*, 677 (1950); W. J. Whelan, J. M. Bailey & P. J. P. Roberts, J. chem. Soc. *1953*, 1293; T. Golab & T. Reichstein, Helv. *44*, 616 (1961).

[21] G. R. Duncan, J. Chromatogr. *8*, 37 (1962).

[22] F. Blindenbacher & T. Reichstein, Helv. *31*, 2061 (1948).

[23] H. R. Bolliger & P. Ulrich, Helv. *35*, 93 (1952).

[24] O. Renkonen, O. Schindler & T. Reichstein, Helv. *42*, 182 (1959).

[25] Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. *31*, 1630 (1948).

[26] H. Els, W. D. Celmer & K. Murai, J. Amer. chem. Soc. *80*, 3777 (1958).

[27] Ausführung nach H. Hegedüs, Ch. Tamm & T. Reichstein, Helv. *36*, 357 (1953).

[28] P. St. Janiak, Ek. Weiss, J. v. Euw & T. Reichstein, Helv. *46*, 374 (1963).

[29] A. Stoll & E. Jucker in «Moderne Methoden der Pflanzenanalyse», herausgegeben von K. Paech & M. V. Tracey, Springer Verlag, Berlin 1955, Bd. *3*, 141–176; L. F. Fieser & M. Fieser, «Steroide», Verlag Chemie, Weinheim 1961, p. 376–400.

[30] M. Steiner & H. Holtzem in «Moderne Methoden der Pflanzenanalyse», herausgegeben von K. Paech & M. V. Tracey, Springer Verlag, Berlin 1955, Bd. *3*, 58–140; L. F. Fieser & M. Fieser, «Steroide», Verlag Chemie, Weinheim 1961, p. 418–427.

[31] H. Danielsson & K. Bloch, J. Amer. chem. Soc. *79*, 500 (1957); W. G. Dauben, Y. Ban & J. H. Richards, *ibid. 79*, 968 (1957); W. G. Dauben, G. J. Fonken & G. A. Boswell, *ibid. 79*, 1000 (1957); G. J. Alexander, A. M. Gold & E. Schwenk, *ibid. 79*, 2967 (1957); L. W. Parks, J. Amer. chem. Soc. *80*, 2023 (1958); S. Bader, L. Guglielmetti & D. Arigoni, Proc. Chem. Soc. *1964*, 16. Weitere Lit. daselbst sowie besonders bei E. Lederer, Experientia *20*, 473 (1964).

[32] L. F. Fieser & M. Fieser, «Steroide», Verlag Chemie, Weinheim 1961, p. 457–461; P. Crabbé, Record of Chemical Progress *20*, 189–207 (1959).

[33] T. Reichstein, Angew. Chem. *74*, 887 (1962); T. Reichstein & Ek. Weiss, Advances Carbohydrate Chem. *17*, 65 (1962).
[34] Ausführung nach Lettré-Inhoffen-Tschesche: Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe I, S. 6, F. Enke Verlag, Stuttgart 1954.
[35] M. S. Bharucha, Ek. Weiss & T. Reichstein, Helv. *45*, 103 (1962).
[36] W. Arnold, R. Bührer, J. v. Euw, E. Lüscher, O. Schindler, K. Stich, P. Zoller & T. Reichstein, Helv. *46*, 178 (1963).
[37] E. Heilbronner, H. U. Däniker & Pl. A. Plattner, Helv. *32*, 1723 (1949); F. A. Askew, J. chem. Soc. *1935*, 509; J. C. Bardhan & R. N. Adhya, *ibid. 1956*, 260.
[38] R. D. Haworth, J. chem. Soc. *1932*, 1125.
[39] R. D. Haworth, C. R. Mavin & G. Sheldrick, J. chem. Soc. *1934*, 460, geben Smp. 44–45°.
[40] B. G. Engel, A. Ronco, K. Berse, Pl. A. Plattner & L. Ruzicka, Helv. *32*, 1713 (1949), geben Smp. 54–55°.
[41] L. F. Fieser & Ch. C. Price, J. Amer. chem. Soc. *58*, 1838 (1936).
[42] T. Reichstein, Helv. *9*, 799 (1926).
[43] M. Phillips & G. L. Keenan, J. Amer. chem. Soc. *53*, 1924 (1931).
[44] H. Lichti, M. Kuhn & A. v. Wartburg, Helv. *45*, 868 (1962), frühere Lit. daselbst.

Curriculum vitae

Am 6. Juni 1935 wurde ich in Basel geboren. Nach der Ablegung der Maturitätsprüfung am Realgymnasium Basel immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel mit der Absicht, mich in Chemie als Hauptfach, mit Mineralogie, Pharmakologie und Physikalischer Chemie als Nebenfächer ausbilden zu lassen.

Die vorliegende Dissertation begann ich im Frühjahr 1960 nach Absolvierung verschiedener Vor- und Nebenfachexamina unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein. Während meines Studiums leistete ich 663 Tage Militärdienst.

Vorlesungen und Praktika besuchte ich bei den Professoren P. Bearth, M. Brenner, K. Bucher, P. Buchner, H. Dahn, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C. Grob, F. Grün, P. Huber, W. Kuhn, E. Miescher, M. Monnier, A. Pletscher, T. Reichstein, Ch. Tamm, E. Wenk, H. Wirz, R. Wizinger, bei Ehrendozent A. Ernst und den PD O. Schindler und I. Tschudi-Steiner.